



TITLE:

ポリ塩化ビフェニルの大気環境における挙動とその発生源に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

早川, 健一

CITATION:

早川, 健一. ポリ塩化ビフェニルの大気環境における挙動とその発生源に関する研究. 京都大学, 2002, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2002-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k9525>

RIGHT:

ポリ塩化ビフェニルの大気環境における挙動と
その発生源に関する研究

早川 健一

ポリ塩化ビフェニルの大気環境における挙動と
その発生源に関する研究

早川 健一

目次

第1章 はじめに

1-1 研究背景	1
1-1-1 PCBs	1
1-1-2 PCDD/Fs	3
1-1-3 残留性有機汚染物質としての PCBs、PCDD/Fs	4
1-1-4 PCBs のリスクアセスメントと環境挙動	5
1-2 研究目的と章構成	6
1-2-1 研究目的	6
1-2-2 章構成	7

第2章 大気沈着に関する文献整理

2-1 沈着とは	11
2-1-1 沈着の定義	11
2-1-2 沈着を構成する各プロセス	11
2-1-3 沈着量の実測：降下ばいじん法の応用	11
2-1-4 他の沈着量測定法	12
2-1-5 本論文における、PCDD/Fs の沈着に関する用語の 使用法について	12
2-2 コプラナーPCBs、PCBs、PCDD/Fs の沈着に関する 既存研究の整理	13
2-2-1 大気降下物	13
2-2-2 雨水	17
2-2-3 雪	20
2-2-4 総説	20
2-2-5 その他	21
2-3 まとめ	25

第3章 コプラナーPCBs 等の大気環境（大気、大気沈着物、雨水） 中濃度の測定値と物理化学的性質との関係

3-1 はじめに	31
3-2 実験方法	31
3-2-1 試料採取	31
3-2-2 分析	32
3-3 結果	33
3-4 考察	43

3-4-1	ダストジャーとデポジットゲージの測定値の比較	43
3-4-2	ハイボリウムエアサンプラーとローボリウムエア サンプラーの結果の比較	44
3-4-3	scavenging ratio	46
3-4-3-1	定義	46
3-4-3-2	particle scavenging ratio	47
3-4-3-3	vapor scavengin ratio	49
3-4-4	沈着量の比較 : wet deposition と bulk deposition	49
3-4-5	各種測定値の傾向と化学物質の物理化学 的性質	52
3-5	まとめ	56

第4章 廃棄物焼却におけるコプラナーPCBsの物質フローと 大気沈着フラックス

4-1	はじめに	59
4-2	実験	59
4-2-1	都市ごみ焼却施設	59
4-2-2	試料採取	59
4-2-3	分析	60
4-3	結果と考察	60
4-3-1	分析結果 : 都市ごみ中濃度	60
4-3-2	分析結果 : 排ガス、飛灰、主灰中濃度	60
4-3-3	排ガス処理過程における物質量的変化	63
4-3-4	都市ごみ焼却施設における Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs の 物質フロー解析	64
4-3-5	新設炉と既設炉の比較	68
4-3-6	大気排出量と沈着量の比較	68
4-3-6-1	都市ごみ焼却排ガスによる大気への排出量	69
4-3-6-2	沈着量	69
4-3-6-3	排出量と沈着量の比較	69
4-4	まとめ	72

第5章 異性体分布から見た PCBs の発生源に関する考察 ー主成分分析および重回帰分析を用いてー

5-1	はじめに	75
5-2	実験方法	75
5-2-1	検討対象試料	75

5-2-2	分析方法	75
5-3	結果と考察	78
5-3-1	主成分分析	78
5-3-2	重回帰分析による PCBs の由来の検討	81
5-4	まとめ	87
第 6 章 異性体分布から見た大気中コプラナーPCBs の発生源と その寄与に関する考察		
6-1	はじめに	91
6-2	計算方法	91
6-2-1	使用したデータ	91
6-2-2	データ詳細	91
6-2-3	因子分析	92
6-3	結果と考察	92
6-3-1	2,3,4,7,8-PeCDF	92
6-3-2	因子分析：因子の解釈	93
6-3-2-1	因子数	93
6-3-2-2	各因子の解釈	93
6-3-3	因子分析：各因子の寄与の大きさ	96
6-3-3-1	因子 1 の大きさ	96
6-3-3-2	因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度との関係	96
6-3-3-3	重回帰分析を用いた各由来の寄与	97
6-4	まとめ	99
第 7 章 結論と今後の課題		
7-1	結論	101
7-2	今後の課題	103
謝辞		105
付録 本論文で用いた化学物質名の略記一覧		106

第1章 はじめに

1-1 研究背景

1-1-1 PCBs¹⁻⁴⁾

ポリ塩化ビフェニル（polychlorinated biphenyls、あるいは polychlorobiphenyls、以下 PCBs と略記）とは、ビフェニルの水素が塩素で置換された化合物の総称である。塩素の置換数および置換位置の違いにより理論上 10 種の同族体、209 種の異性体が存在する（図 1-1）。PCBs 同族体のほとんどは無色無臭の結晶であるが、市販の PCBs 製品（カネクロール、Aroclor 等）は粘性を持つ油状である²⁾。PCBs は親油性が高く、水への溶解度および蒸気圧は小さい。また物性は塩素数により異なり、塩素数が多い同族体ほど蒸気圧および水への溶解度が小さく、親油性が高くなる³⁾。

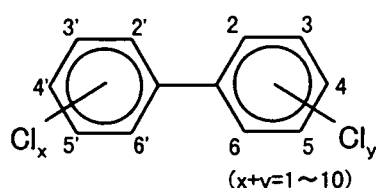


図 1-1 PCBs の分子構造

PCBs は 1881 年に Schmidt と Shultz によって合成され、商業ベースの生産は 1923 年アメリカスワンによって始まった。PCBs は、(1)難燃性ないし不燃性である、(2)化学的に非常に安定である、(3)電気絶縁性がある、(4)粘着性がある、といった特性を持つため、熱媒体、トランスオイル、コンデンサ、感圧紙などに使用されてきた。アメリカでは Monsanto により「Aroclor」という商品名で 1930 年から 1977 年まで製造が行われた。日本では、1950 年頃から電気関係で輸入が開始され、その後鐘淵化学により「カネクロール」の商品名で、三菱モンサントにより「アロクロール(Aroclor)」の商品名で生産が開始さ

れた。日本の 1954～1972 年における PCBs 総生産量は 57,330 トン、輸入量が 590 トン、合計 57,920 トンであり、使用量としては、電気用 36,140 トン、開放系の熱媒体用 8,500 トン、感圧紙用 5,350 トン、その他 2,910 トン、輸出 4,560 トンであった⁶⁾。

PCBs は急性毒性、生殖毒性、肝毒性、発がん性などを示す。さらに難分解性、生物濃縮性があり、環境中に放出された場合、大気移動により広範囲に汚染が広がり、食物連鎖を通じて高等生物の体内に蓄積していく。PCBs の環境汚染に関しては、Jensen^{7,8)}が 1966 年にスウェーデンのワシ、ニシンなどの体内から PCBs が検出されたことを報告し、ここから PCBs の環境汚染が注目されることとなった。その後様々な環境媒体およびあらゆる地域から検出されている⁹⁻¹¹⁾。

我が国では、1968 年にニワトリのヒナの死亡事件が発生し、同じ時期に、西日本の各地でいわゆるカネミ油症事件が発生した。これらの原因はいずれも米ぬか油に混入した PCBs であることが突き止められ、これ以降、我が国においても PCBs による環境汚染への関心が高まった。さらに、母乳や環境中からも PCBs の検出事例が報告された。これらの事態を受けて、1970 年から 1972 年にかけて、通産省より PCBs の回収、開放系用途での使用の中止、PCBs 使用機器の生産輸入の禁止等が指示され、密閉して使用されている高電圧回路用のトランス、コンデンサー等を除き使用が中止されることとなった。その後、PCBs は 1974 年に化学物質審査規制法に基づく特定化学物質（現在は第一種特定化学物質）に指定され、使用中の一部トランス類等を除いて新たな PCBs の製造および輸入が禁止された。また、暫定的人体許容摂取量や各種の環境基準

や排水基準が設定された。

PCBs に対するこれらの規制・指導の結果、使用されなくなった廃 PCBs、PCBs 含有トランス等については現在事業所等で保管されている。これらは、製造元の化学工業会社、高圧トランス、コンデンサを多数所有する電力会社、JR、NTT、防衛庁といった大口保管者により保管されている他、小型のトランス、コンデンサ等が多くの中小の事業所に保管されている。このように廃 PCBs 等の保管が長期化する中で、PCBs の紛失、漏出、事故による漏洩等による環境汚染が懸念されている。1992 年度の厚生省の調査結果によると、(財)電気絶縁物処理協会の台帳に基づいた調査で高圧トランス、コンデンサの 7%が、また 1986 年度の厚生省の保管実態調査で保管が確認された感圧複写紙重量の 4%が、それぞれ不明・紛失とされている。

一方 PCBs の処理については、1976 年には廃棄物処理法の改正施行によって PCBs の処理方法として高温焼却処理が認められ、1985 年の環境庁の実証試験を経て、1987 年から 1989 年にかけて液状廃 PCBs の高温熱分解が行われた¹²⁾が、その他の処理計画については、住民合意が得られない等の理由により実現に至っていない。

こうした中、1990 年代半ばから環境庁、厚生省および通産省が連携して専門家による検討会を設け、PCBs 処理を推進する施策の検討を進めた。こうして 1998 年に廃棄物処理法の処理基準に化学分解法等が追加された。さらに 2001 年 6 月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が成立し、PCBs 廃棄物に関して、環境事業団による処理およびそのための施設整備、事業者の期間内での処分などが定められた。

PCBs の規制に関して、国際的に見ると、まず OECD (経済協力開発機構)において 1973 年に PCBs 規制と環境保全に関する理事会決定がなされた。また 1987 年には PCBs の適正管理によ

る環境保全のための追加的措置に関する理事会決定・勧告がなされ、PCBs の製造等の禁止、環境汚染防止措置の強化に加え、100mg-PCB/kg-油を超える濃度の PCBs 等の適正処理等が決議されている。また最近では、1997 年に IFCS (化学的安全性に関する政府間協議)において、現存する PCBs のインベントリー (目録・一覧)の作成、世界的な処分能力のインベントリーの作成、PCBs を判別するためのガイドラインの作成等が UNEP (国連環境計画)に対し勧告されている。一方、EU を始めとする諸国では PCBs の処理が進められている。まず EU では、1996 年 9 月の EU 指令により、PCBs を 5 リットル以上含む機器についてのインベントリーを 3 年以内に作成し、その対象となる PCBs を遅くとも 2010 年までには処分することを加盟国に求めている。また北海条約の署名国 (ベルギー、デンマーク、フランス、ドイツ、オランダ、ノルウェー、スウェーデン、イギリス)では、更に早い 1999 年末までの処分が条約により求められている。これらの動きの中で、EU 諸国をはじめ、アメリカ、カナダ、オーストラリアでも PCBs の処理が進められている。諸外国における PCBs の処理方法は高温焼却が多いが、近年、化学処理等も行われるようになっており、移動型の処理も導入されている。

PCBs には置換塩素の数および位置により多くの異性体が存在するが、異性体の中でも ortho 位 (2,2',6,6'位)の塩素数が 0~2 個のものはコプラナー PCBs (coplanar PCBs、以下 Co-PCBs と略記)と呼ばれる。これらは PCDD/Fs と同様の強毒性を示すことから dioxinlike PCBs とも呼ばれ、これらをダイオキシン関連物質として、PCDD/Fs と総合的に取り扱う毒性評価が行われている^{13,14)}。

Co-PCBs の発生源としては、過去に使用・放出された製品 PCB の他、PCDD/Fs と同様に都市ごみ焼却による副生成も知られている¹⁵⁻¹⁷⁾。

一方、PCBs は燃焼により分解することも知られており、諸外国においては高温焼却により PCBs が処理されている。

1-1-2 PCDD/Fs ^{4,18-20)}

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs) およびポリ塩化ジベンゾフラン (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) は、図 1-2 に示す分子構造を持つ物質である。PCBs と同様に塩素の置換数および置換位置によりそれぞれ 8 種の同族体、および PCDDs で 75 種、PCDFs で 135 種の異性体を持つ。PCDDs と PCDFs は毒性や物性が似ているため、両者は PCDD/Fs として総合的に取り扱われている。PCDD/Fs は親油性が高く、水への溶解度および蒸気圧は小さい。物性は塩素数により異なり、塩素数が多い同族体ほど蒸気圧および水への溶解度が小さく、親油性が高くなる。また難分解性であり生物濃縮性を持つ。

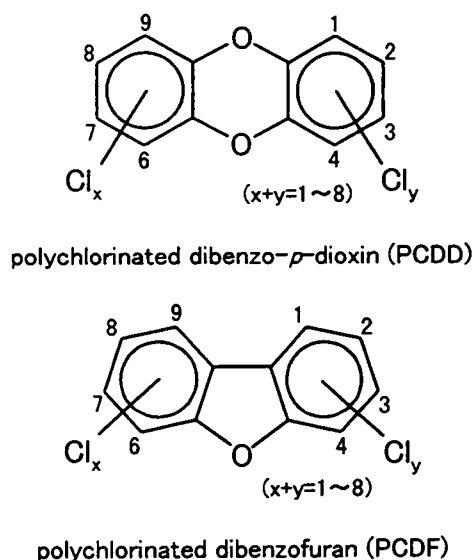


図 1-2 PCDD/Fs の分子構造

PCDD/Fs は非常に強い毒性を持ち、急性毒性の他、発がん性、免疫毒性、生殖毒性などを持っていると考えられている。PCDD/Fs の毒性の強さは異性体により異なるが、2,3,7,8-位に塩素が置換

されている異性体 (PCDDs で 7 種、PCDFs で 10 種) は特に毒性が強い。よって毒性の観点から、全異性体中で最も毒性の強い 2,3,7,8-tetraCDD の毒性を 1 とした場合の各 2,3,7,8-置換異性体の毒性の強さの比 (Toxicity Equivalency Factor, TEF) を求め、これを用いて PCDD/Fs の濃度を 2,3,7,8-tetraCDD 等価換算濃度として評価する取り扱いも行われている^{14,21)}。

PCDD/Fs の主な発生源は、(1)都市ごみ焼却施設、(2)製鋼所や金属精錬産業などの工業プロセス、(3)自動車からの排出ガス、(4)紙、パルプ産業における塩素漂白工程、(5)PCBs や農薬、クロロフェノールなどの化学工業製品、などと言われている。PCDD/Fs は、都市ごみ焼却施設のような発生源付近の環境媒体から検出されるだけでなく、都市から農村に至る広範囲の地域で検出されており²²⁾、その汚染は広範囲に広がっている。

PCDD/Fs による環境汚染問題の発端は、ベトナム戦争で用いられた枯葉剤や農薬の生成時の副生成物としてである。農薬製造等の産業廃棄物が不適切に処理され、その中に含まれた PCDD/Fs により起こった環境汚染として代表的なものがアメリカの Love Canal の事故や Times Beach の土壌汚染である。またイタリアの Seveso の 2,4,5-トリクロロフェノール製造工場での爆発事故が起こり、この爆発により PCDD/Fs が飛散し環境汚染が起こった例も有名である。その後、1977 年に Olie ら²³⁾が都市ごみ焼却炉の飛灰にも PCDD/Fs が含まれていることを発表し、その後カナダ、アメリカ、ヨーロッパなどでごみ焼却炉からのダイオキシン類の排出に関して精力的な調査が行われ、焼却や熱プロセスによる汚染物質として注目されるようになった。

我が国でも 1983 年に愛媛大学の立川教授らのグループ²⁴⁾が都市ごみ焼却の飛灰と残渣から

PCDD/Fsを検出したことなどをを受けて、厚生省が専門家会議を開催し、1984年5月に廃棄物の焼却処理に係わるPCDD/Fsについて一定の判断を示した。さらに、廃棄物処理に係る発生機構等の研究を進め、1990年12月に「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」（旧ガイドライン）を策定した²⁵⁾。その後PCDD/Fsに関する精力的な研究が進められ、1990年後半にはこれらの新たな知見を加えてPCDD/Fsの耐容一日摂取量（Tolerable Daily Intake、TDI）の当面の値や大気環境指針値などが提案された^{18,26,27)}。また、主要発生源の廃棄物焼却施設等の排出規制の強化が検討され、厚生省が1997年1月に「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」（新ガイドライン）を取りまとめ²⁸⁾、8月には大気汚染防止法および廃棄物処理法に基づく政省令等が改正され、廃棄物焼却炉と製鋼用電気炉の排出ガス濃度に排出抑制基準が設定された。このような排出抑制対策が進められる中、1998年に大阪府能勢町の廃棄物焼却施設の敷地内で52μg-TEQ/gと非常に高濃度の土壤汚染が見出され、産業廃棄物処理施設が集中する埼玉県所沢市周辺で栽培された野菜の安全性が問題とされたり、茨城県の一般廃棄物焼却施設周辺などで健康被害が問題とされたことなど、ダイオキシン汚染がもたらす健康影響に対する社会的関心が急速に高まった。このような状況を受け、1999年1月にダイオキシン対策関係閣僚会議が設けられ、3月に「ダイオキシン対策推進基本指針」が策定された。この基本指針は2002年までにダイオキシンの総排出量を1997年実績に比べて約9割削減することを目標に挙げ、それを達成するために様々な施策を講ずるとしている。また7月にはダイオキシン類対策特別措置法が成立した。この法律ではTDIおよび環境基準の策定、排ガスおよび排水に関する規制、焼却灰の処理の際の濃度基準、汚染土壌に係る措置、汚染状況の調査・測定義

務などが定められた。

PCDD/Fsの発生源として塩素漂白工程、農業製造過程に含まれる不純物なども知られている。塩素漂白工程に関しては、紙パルプ製造工場のダイオキシン類排出抑制対策として、関係業界が漂白工程における脱塩素化の推進、排水処理レベルの高度化及び処理施設の運転管理の徹底等の自主的対策を進めたことにより、ダイオキシン類の排出量が大幅に低減している²⁹⁾。また農業に関しては、ペンタクロロフェノール（Pentachlorophenol、PCP）、クロロニトロフェン（2,4,6-trichlorophenyl-4'-nitrophenylether、Chloronitrofen、CNP）中のダイオキシン類濃度が報告されている³⁰⁻³²⁾。なお現在ではPCPやCNPは農業としては使用されていない。

1-1-3 残留性有機汚染物質としてのPCBs、PCDD/Fs

難分解性、生物濃縮性を持つ物質はPCDD/Fs、PCBsだけではない。有機汚染物質の規制は、物質ごとに個別に行うのではなく、有機汚染物質として総合的に規制することが望ましい。難分解性、生物蓄積性といった性質を持つ物質は残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants、POPs）と呼ばれ、現在グローバルアクションの必要な環境汚染物質として取り上げられ、国際的に議論が進められている³³⁾。

2001年5月にはこれらPOPsを規制する国際条約がスウェーデンのストックホルムで採択された。この条約では難分解性、生物濃縮性、長距離移動性、毒性を持つ物質をPOPsとしている。そして農業、PCBs、PCDD/Fsの計12物質について「製造・使用の原則禁止あるいは制限」「非意図的生成物（PCDD/Fs）の排出削減」「POPsを含む廃棄物・保管物の適正処理」を定めている。特にPCBsについては、期限を明示した目標を盛り込み、「2025年までの使用中止、2028年までの無害化処理」を掲げている。

1-1-4 PCBs のリスクアセスメントと環境挙動³⁴⁾

化学物質等の人への有害性の評価に関して近年、これまでの「安全か危険かの境界を決め、安全基準以下で運用する」という視点ではなく、リスク論による評価がされるようになった。これは、発がん性などの長期的影響については無影響量が存在せず、ごく微量であってもその量に応じた影響を与えるという知見が得られるようになってきたからである。また PCBs や PCDD/Fs 等の環境汚染物質は環境中濃度や曝露量が非常に微量でありその健康影響も慢性影響となるため、影響あり／なしの判定が非常に困難であることにもよる。放射性物質から始まったリスク論は、発がん性物質に適用され、近年ではその他の化学物質の環境影響評価にも拡張されている。

リスクアセスメントは、ある特定のリスクの影響判定点 (endpoint) に関して、検討対象化学物質の量-反応関係式 (dose-response) と化学物質の曝露量を求め、これらから健康影響のリスクを、一生涯で健康影響が現れる確率として

求めることである。このリスク論には、確率的な事象の危険性の評価ができる、そのリスクの大きさを別のリスクの大きさと比較できるという特徴がある。これらの特徴は、環境対策の優先順位付け等の政策決定に際して有用な判断材料となる。

リスクアセスメントを行う際には検討対象化学物質の曝露量をできるだけ正確に求めることが重要となる。特に有害化学物質の発生量と有害性の大きさとの関係について検討しようとするならば、「どれだけの有害物質の放出がどれだけの環境汚染となり、その結果どれだけの曝露量となるか」に関する推定は重要な意味を持つ。この推定については、環境運命予測モデル (fate model) と呼ばれる、環境中に放出された化学物質の挙動、消長や環境中濃度を予測するモデル³⁵⁾による検討が行われるが、難分解性や長距離移動性である化学物質については、環境媒体間での移動や生物濃縮といった複雑な環境挙動を示すため、環境挙動の推定は決して容易ではない。

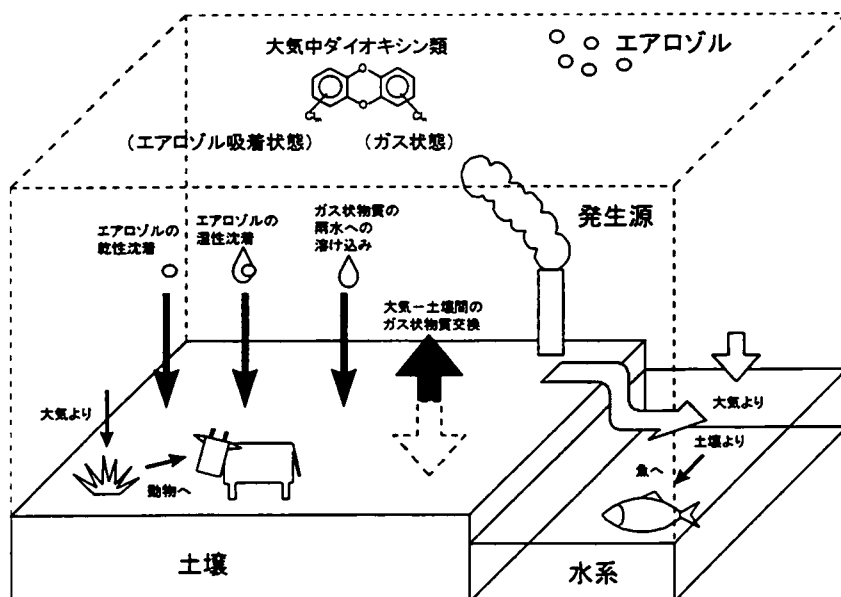


図 1-3 PCBs、PCDD/Fs の環境中での挙動の模式図

PCBs、PCDD/Fs は難分解性およびある程度の揮発性を持つことから、ガス体として、あるいは大気中のエアロゾル粒子や水中の懸濁粒子への吸着体として種々の環境媒体間を移動する^{36,37)}。放出源から放出された PCDD/Fs、PCBs は大気、土壌、河川などに分配され、その後植物から畜産物へ、あるいは河川、海から魚へというように生物濃縮を伴いながら移動していく。この環境中での挙動の模式図を図 1-3 に示す。この生物濃縮を伴う移動の結果、PCDD/Fs、PCBs は最終的には主に食品、特に肉類や魚類を経由して人に摂取される³⁸⁻⁴³⁾。

1-2 研究目的と章構成

1-2-1 研究目的

PCBs のリスクアセスメントの精度向上のためには、「どれだけの有害物質の放出がどれだけの環境汚染となり、その結果どれだけの曝露量となるか」に関する推定が重要となる。この推定を行うためには、次の点に関する知見が重

要となる。

(1)環境中での挙動：大気、土壌、水といった各種環境媒体間での PCBs の分配や移動などのプロセスに関する詳細な知見は、環境中濃度の推定には欠かせない。

(2)発生源の解明と定量：発生源が異なれば、環境放出の形態や放出後の挙動、発生抑制対策も異なってくる。また各種発生源の寄与の大きさの定量は、発生抑制対策の優先順位付けに欠かせない。

「環境」という言葉は広い意味を持つ。検討対象の設定方法に関して、地球規模の大きさを対象とする「地球環境」から国や都市といった局地的な大きさを対象とする「地域環境」まで、また地域環境についても環境媒体の違いにより、地表や大気を対象とする「大気環境」、土壌や地下水を対象とする「土壌環境」、河川や沿岸部の水系を対象とする「水環境」など、様々な視点が考えられる。

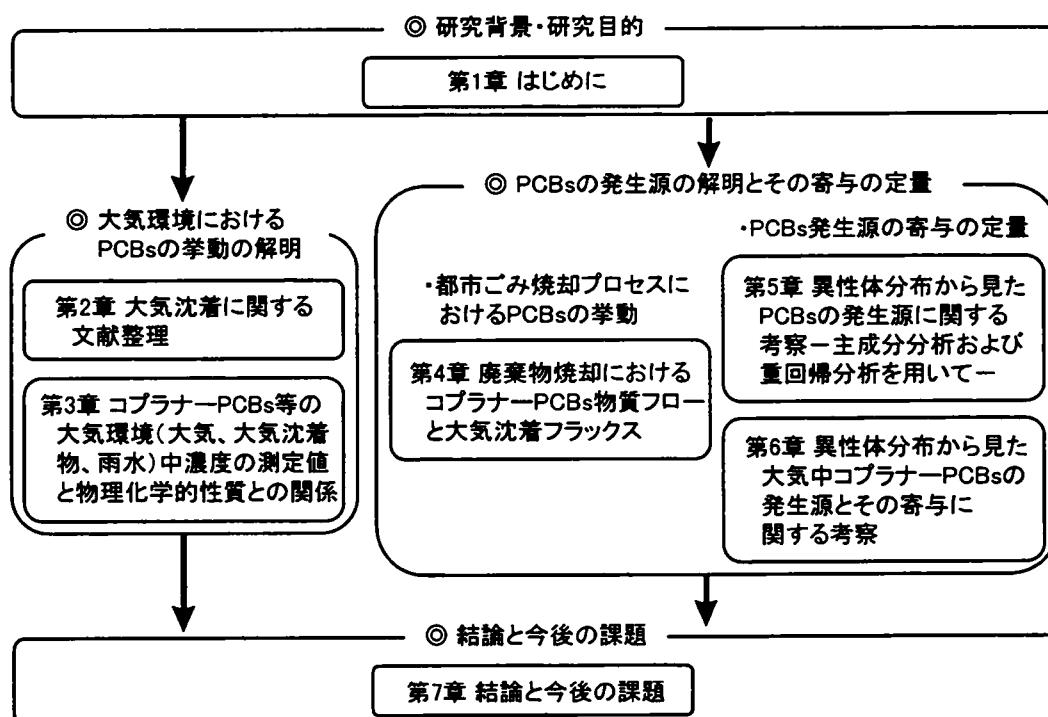


図 1-4 本論文の枠組みと各章との対応

大気は土壌や水よりも移動性が大きい。PCBs、PCDD/Fsは難分解性およびある程度の揮発性を持つため、大気輸送により長距離移動し、遠隔地を含めた広範囲な汚染を引き起こす。また都市ごみ焼却による副生成が PCBs の発生源の 1 つとして知られている¹⁵⁻¹⁷⁾が、この都市ごみ焼却排ガスの直接放出先は大気である。

以上より、本論文では、検討対象として大気に着目し、(1)大気環境における PCBs の挙動の解明、(2)PCBs の発生源の解明とその寄与の定量、を目的とした。

1-2-2 章構成

本論文の枠組みと各章との対応を図 1-4 に示す。本論文の章構成は次の通りである。

大気環境における PCBs の挙動の解明として、第 2 章「大気沈着に関する文献整理」では沈着に着目し、沈着に関する考え方を整理し、PCDD/Fs、PCBs、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons、PAHs) の沈着 (大気降下物および雨水) に関する既存研究を紹介した。また第 3 章「コプラナーPCBs 等の大気環境 (大気、大気沈着物、雨水) 中濃度の測定値と物理化学的性質との関係」では大気、沈着物、雨水中 PCBs 濃度を測定し、これらの媒体における挙動と化学物質の物理化学的性質との関係について検討した。

PCBs の発生源の解明とその寄与の定量として、まず第 4 章「廃棄物焼却におけるコプラナーPCBs の物質フローと大気沈着フラックス」では、都市ごみ焼却プロセスにおける PCBs の挙動 (流入量、排出量) について検討し、都市ごみ焼却排ガスによる排出 PCBs と環境中 PCBs である沈着の比較検討を行った。また第 5 章「異性体分布から見た PCBs の発生源に関する考察ー主成分分析および重回帰分析を用いてー」、および第 6 章「異性体分布から見た大気中コプラナーPCBs の発生源とその寄与に関する考察」

では環境媒体、都市ごみ、カネクロール、都市ごみ焼却排ガス等の各種試料中の PCBs の異性体分布に多変量解析を適用し、PCBs の発生源および各発生源の寄与について検討した。

第 1 章の参考文献

- 1)日本化学会編, "環境汚染物質シリーズ PCB", 丸善, 東京, pp.3-5 (1980)
- 2)Mitchell,D.E., *Analytical chemistry of PCBs* 2nd ed., Lewis publishers, New York (1997)
- 3)PCB 混入機器等処理推進調査検討委員会, "PCB 処理の推進について (中間報告)", 1997 年 10 月
- 4)中杉 修身, "ダイオキシン類に対する環境政策の動向", 廃棄物学会誌, 11(3), 182-196 (2000)
- 5)Shiu,W.-Y., Mackay,D., "A critical review of aqueous solubilities, vapor pressure, Henry's Law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls", *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 15, 911-929 (1989)
- 6)厚生省環境衛生局, "PCB 関係資料", 官公庁公害専門資料, 7(3), 34-57 (1972)
- 7)Jensen,S., *New Sci.*, 32, 612 (1966)
- 8)Jensen,S., Johnels,A.G., Olsson,M., Otterlind,G., "DDT and PCB in marine animals from Swedish waters", *Nature*, 224, 247-250 (1969)
- 9)Alcock,R.E., Behnisch,P.A., Jones,K.C., Hagenmaier,H., "Dioxin-like PCBs in the environment - human exposure and the significance of sources", *Chemosphere*, 37, 1457-1472 (1998)
- 10)Iwata,H., Tanabe,S., Sakai,N., Tatsukawa,R., *Environ.Sci.Technol.*, 27, 1080-1098 (1993)
- 11)Oehme,M., Haugen,J., Kallenborn,R., Schlabach,M., "Polychlorinated compounds

- in Antarctic air and biota: similarities and differences compared to the Arctic", *Organohalogen compounds*, 20, 523-528 (1994)
- 12)平岡正勝, "環境保全と有害物質の制御", 日本化学会誌, 1991(5), 559-573 (1991)
- 13)Ahlborg, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., Brouwer, A., Derks, H.J.G.M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, C., Wærn, F., Younes, M., Yrjänheikki, E., "Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs", *Chemosphere*, 28, 1049-1067 (1994)
- 14)Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., Zacharewski, T., "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife", *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792 (1998)
- 15)Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N., Shiozaki, K., "Coplanar PCBs and PCDDs /PCDFs in municipal waste incineration", *Chemosphere*, 27, 233-240 (1993)
- 16)Boers, J.P., de Leer, E.W.B., Gramberg, L., de Koning, J., "Levels of coplanar PCBs in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples", *Organohalogen compounds*, 11, 233-236 (1993)
- 17)Schoonenboom, M.H., Tromp, P.C., Olie, K., "The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly-ash model system", *Organohalogen compounds*, 11, 277-280 (1993)
- 18)環境庁, "ダイオキシンリスク評価検討会 報告書", 1997年5月7日
- 19)Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., *Illustrative handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. volume II, pp.368-566, Lewis publishers, Chelsea, (1992)
- 20)平岡正勝, "廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御", 廃棄物学会誌, 1, 20-37 (1990)
- 21)Kutz, F.W., Barnes, D.G., Bottimore, D.P., Greim, H., Bretthauer, E.W., "The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds", *Chemosphere*, 20, 751-757 (1990)
- 22)環境庁, "ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について(平成10年度実施)", 1999年9月24日
- 23)Olie, K., Vermeulen, P.L., Hutzinger, O., "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands", *Chemosphere*, 6, 455-459 (1977)
- 24)1983年11月19日付朝日新聞朝刊
- 25)厚生省, "ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止対策等の推進について", 厚生省通知, 1990年
- 26)厚生省, "ダイオキシンのリスクアセスメントに関する研究・中間報告書", 1996年6月
- 27)環境庁, "ダイオキシン類に係る大気環境濃度低減のための目標に関する検討会 報告", 1997年6月
- 28)ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会, "ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガ

- イドライン", 1997 年 1 月
- 29)ダイオキシン排出抑制対策検討会, "ダイオキシン排出抑制対策検討会 第二次報告", 1999 年 6 月
- 30)Hagenmaier,H., Brunner,H.,
"Isomerspecific analysis of
pentachlorophenol and sodium
pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted
PCDD and PCDF at sub-ppb levels",
Chemosphere, 16, 1759-1764 (1987)
- 31)Yamagishi,T., Miyazaki,T., Akiyama,K.,
Morita,M., Nakagawa,J., Horii,S.,
Kanoko,S., "Polychlorinated dibenzo-p-
dioxins and dibenzofurans in commercial
diphenyl ether herbicides, and in freshwater
fish collected from the application area",
Chemosphere, 10, 1137-1144 (1981)
- 32)Masunaga,S., Takasuga,T., Nakanishi,J.,
"Dioxin and dioxin-like PCB impurities in
some Japanese agrochemical formulations",
Chemosphere, 44(4), 873-885 (2001)
- 33)酒井伸一, 高月紘, "残留性有機汚染物質
(POPs)と廃棄物—その管理体系の考え方—",
廃棄物学会誌, 9(3), 211-225 (1998)
- 34)中西準子, "大気汚染とリスクアセスメント",
大気環境学会誌, 31(6), A144-A153 (1996)
- 35)Mackay,D., *Multimedia Environmental
Models: The Fugacity Approach*, Lewis
publishers, Chelsea (1991)
- 36)Harrad,S.J., "Dioxins, dibenzofurans and
PCBs in atmospheric aerosols", in
Atmospheric Particles, ed. by Harrison,R.M.
and Van Grieken,R., pp.233-251, John Wiley
& Sons Ltd., New York (1998)
- 37)Cousins,I.T., Beck,A.J., Jones,K.C., "A
review of the processes involved in the
exchange of semi-volatile organic
compounds (SVOC) across the air-soil
interface", *Sci.Total Environ.*, 228, 5-24
(1999)
- 38)宮田秀明, "ダイオキシン関連物質による食品
および人体への汚染", 環境化学, 1, 275-290
(1991)
- 39)高山幸司, 宮田秀明, 青笹治, 味村真弓, 榎
本隆, "日本における食事経由のダイオキシン
関連物質の摂取量", 食品衛生学雑誌, 32(6),
525-532 (1991)
- 40)環境庁, "ダイオキシンリスク評価検討会 参
考資料 1:食物経由のダイオキシン類暴露評価
調査", 1996 年 12 月 19 日
- 41)厚生省, "食品中のダイオキシン汚染実態及び
トータルダイエツトスタディーによるダイオ
キシン摂取量調査研究(平成 8 年度)", 1997 年
12 月 3 日
- 42)豊田正武, 松田りえ子, 五十嵐敦子, 齋藤行
生, "日本における環境汚染物の 1 日摂取量の
推定およびその由来の解析", 食品衛生研究,
48(9), 43-65 (1998)
- 43)Duarte-Davidson,R., Jones,K.C.,
"Polychlorinated biphenyls(PCBs) in the UK
population: estimated intake, exposure and
body burden", *Sci.Total Environ.*, 151, 131-
152 (1994)

第2章 大気沈着に関する文献整理

2-1 沈着とは

2-1-1 沈着の定義

沈着 (deposition) とは、「ガス状あるいは粒子状の大気汚染物質が地表面（水面および植物や建築物の表面を含む）に輸送されることにより大気から除去される過程」¹⁾である。

なお deposition の和訳に関して、『～「deposition」は、酸性雨問題でさけて通れない「dry deposition」などでしばしば登場するが日本語はまだ統一されておらず「沈着」または「降下（物）」が用いられている。～（略）～しかし、「降下」というと上から下への動きだけを示し、実際の植物葉への沈着は上から下だけとは限らないので「沈着」の方がよいという意見もあり、最近では「沈着」の方が多く用いられているようである。』という記述²⁾もある。

2-1-2 沈着を構成する各プロセス

大気中のエアロゾル粒子やガス状汚染物質の除去過程として、笠原³⁾は以下の図 2-1 に示す過程を挙げている。

エアロゾル粒子の	ガス状汚染物質の
①（雨や雪など）降水による除去	①降水による除去
②拡散や泳動、慣性衝突などによる沈着除去	②拡散による沈着除去
③重力沈降による除去	
	④湿潤表面での吸収

図 2-1 大気中のエアロゾル粒子やガス状汚染物質の除去過程

①の降水による除去を湿性沈着（wet deposition）、②～④の降水以外による除去を乾性沈着（dry deposition）と呼んでいる。

環境庁による酸性雨調査マニュアル⁴⁾中には、『～大気汚染に起因する酸性降下物は、降雨時の湿性降下物と非降雨時の乾性降下物及びガス

吸収がある。～』という記述がある。また酸性物質の乾性沈着量に関する理論的取り扱いにおいても、ガス状物質と粒子とでは異なったモデル計算法が用いられている⁵⁾。これらの状況から、化学物質の乾性沈着は、理論的には気相物質と粒子相物質を区別して取り扱われるのが一般的と考えられる。

2-1-3 沈着量の実測：降下ばいじん法の応用⁵⁾

乾性沈着量は乾性沈着速度 v_d を用いて大気中濃度と関連付けられる。

$$F = v_d C$$

F : 乾性沈着フラックス[mass/cm²・s]

v_d : 乾性沈着速度[cm/s]

C : 大気中濃度[mass/cm³]

沈着に関する理論的なアプローチでは先に述べたように、気相物質と粒子相物質を別々に取り扱うのが一般的である。しかしこの理論的アプローチでは数多くのパラメータを考慮しているため、沈着速度 v_d を理論的に求めるのは困難である。酸性雨の分野に関して次のような記述があり、ここからも理論的に v_d を求めるアプローチの困難さが伺える。

『種々の気象的および地形的パラメータに対する v_d の依存性がなお十分に明らかにされておらず、実環境条件下での沈着量を評価する際の適当な値に対する選択指針もない現状においては～（以下略）』⁵⁾

『～乾性沈着に及ぼす影響因子が多岐に渡ることから、その評価方法はまだ確立されていない。』³⁾

よって、この理論的アプローチとは別な角度からの乾性沈着測定法として、各種の板や容器などの採取装置を用いてある時間内の物質沈着量そのものを測る方法がある。これは降下ばい

じんを測定するためにダストジャーやデポジットゲージを使って古くから行われてきた方法と同じ発想に基づくものである。PCDD/Fsの分野については、この方法を用いた測定が世界各地で行われている。

降下ばいじん法は簡便であるが、一方この方法は次のような点で本質的な限界を持っている。

- (1) 乾性沈着は表面の物理・化学的性状に依存する過程であるために、人工的素材で作られた採取装置表面（いわゆる代理表面）への沈着は地表面や植物表面などへの沈着とは異なる速度を持つ。したがって採取装置による測定値から実際の環境への沈着量を評価するには、代理表面と自然表面とにおける沈着速度の間の量的関係を知らなければならないが、その関係は明らかにされていない。
- (2) たとえ同一の素材で作られた採取装置を用いても、その形状によって沈着速度は異なることが確められているが、この点に関する解析は進んでおらず、標準採取装置というべきものが確立されていない。
- (3) 定量可能な量の沈着物を採取するためには少なくとも数日が必要とされるため、その間の降水による湿性沈着に対して配慮されなければならない。また仮に降水がなかったとしても採取期間中の気象条件は当然さまざまに変化するので、それを通じて平均した乾性沈着を見ることしかできない。

上記の記述から推察されるに、酸性雨の分野において、降下ばいじん法の欠点は認識はされているがそれへの対応までは行われていないこと、また現状においては標準的な採取法、評価法というものは確立されていないことなどが読み取れる。ここから、PCDD/Fsについてもほぼ同様の議論が成り立つと推測される。

2-1-4 他の沈着量測定法

沈着量を測定する方法としていくつかの方法

がある。

酸性物質について、以下を代理表面として用いた測定例がある⁵⁾。

- ・シリコングリース塗布のスライドガラス
- ・テフロン平板 ・ポリエチレン平板
- ・ろ紙 ・ペトリ皿 ・カップ

また葉面洗浄法（採取した葉をそのまま水で抽出することにより葉への沈着量を測定）や、林内雨・林外雨比較法（林内の雨と林外の雨を比較することにより樹林への沈着量を求める方法、非降水時にトラップされた化学成分が降水によって洗い流されることを前提としている）などもある⁵⁾。

また半揮発性有機物質（Semivolatile organic compounds）に関して、沈着フラックス測定法として以下を用いた測定例がある⁶⁾。

- ・乾燥した金属皿（pan）
- ・乾燥あるいはジオールをコートしたガラス繊維ろ紙
- ・水を満たしたあるいはグリセロール-水をスプレーした皿あるいはガラス板
- ・油をコートした網
- ・油をコートしたガラス板

また代理表面を用いない、全く異なった測定法もある⁵⁾。アメリカにおける乾性沈着の定常的観測は主として Concentration Monitoring Approach という考え方に基づいて行われているようである。これは、 C を実測し、 v_d を別の何らかの方法で推定して沈着フラックス F を求める方法である。

2-1-5 本論文における、PCDD/Fsの沈着に関する用語の使用法について

沈着量は沈着表面によって異なる。よって、沈着を文中で述べるためには「○○への沈着量」というように沈着する表面の状態を同時に述べる必要がある。しかし、PCDD/Fsに関しては、文献調査の結果、ダストジャー等の降下ばいじ

ん法による測定値を“deposition”あるいは“bulk deposition”と表現している文献が多い。よって本論文中では、「沈着 (deposition)」という言葉を用い、ダストジャー等の降下ばいじん採取法により測定された PCDD/Fs 降下量として用いる。なお降下ばいじん法以外の方法によって測定された報告もあるが、こららについては採取法を別途記載する。

ただし、次のような議論もある⁹⁾ことから、用語の使用法は今後変化していく可能性もある。

『従来の降下ばいじん採取法、またはそれに類似している方法で採取された試料は、重力沈降するエアロゾル (降下ばいじん)、慣性衝突および拡散で入ってくる一部のエアロゾルと拡散で入ってくる一部のガスである。したがって、乾性沈着過程の一部を反映しているにすぎなく、どちらかというところ『乾性降下物』であるが、そのような言葉の定義は難しいため、ここでは、本法で得られた試料についてもあえて『乾性沈着物』、またはその量は『乾性沈着量』と表現した。しかし、用語と内容については今後議論を尽くす必要がある。』

2-2 コプラナーPCBs、PCBs、PCDD/Fs の沈着に関する既存研究の整理

ここでは、ダイオキシン類 (PCDD/Fs)、ポリ塩化ビフェニル (PCBs)、多環芳香族炭化水素 (PAHs) の沈着 (大気降下物および雨水) に関して行った文献調査の結果を報告する。

2-2-1 大気降下物

Koester and Hites (1992)⁷⁾, “Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans”

雨水および大気降下物 (inverted frisbees と flat plates を使用) 中の PCDD/Fs を測定した。アメリカ Indianapolis (15℃) における湿性沈着量は $220\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であった。PCDD/Fs の overall scavenging ratio は 15,000~150,000 で

あった。雨水のエアロゾル取り込みによって取り込まれる PCDD/Fs は、温度の減少に伴い増加した。乾性沈着量は、Bloomington (15℃) で $160\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ 、Indianapolis で $320\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であった。乾性沈着量は温度の減少に伴い増加した。PCDD/Fs 同族体について、沈着速度は平均 0.2cm/s であった。

Schuler *et al.* (1995)⁸⁾, “Transfer factors of PCDD/Fs from deposition into dairy milk”

スイスの新しいごみ焼却施設近傍の酪農場において PCDD/Fs の沈着量 (Bergerhoff 法)、土壌、牧草、トウモロコシ、牛乳中濃度を測定した。濃度の測定値を同一の単位 (単位面積、単位時間当たり) に換算し、ここから移動係数を算出した。移動係数は各 2,3,7,8-置換異性体について、牧草/沈着で 0.03~1.9、牛乳/沈着で 0.001~0.05 であった。

Kurz *et al.* (1993)⁹⁾, “Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in soil, deposition and airborne particulate matter in the vicinity of a municipal solid waste incinerator”

都市ごみ焼却施設近傍 (ドイツ Bielefeld-Herford) と、バックグラウンド (Senne) において、夏季と冬季に大気中粒子相 PCDD/Fs 濃度および沈着量を測定した。両地域で大きな濃度差は見られなかった。大気粒子相 PCDD/Fs 濃度に関して、冬季が夏季より高かった。沈着量の季節変化に関しては、夏季の方が冬季より高かったが、これは夏季が、その乾燥した気候によりエアロゾル量が多いことによると推定される。

Liebl *et al.* (1993)¹⁰⁾, “Polychlorinated dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans in ambient air: concentration and deposition measurements in Hessen, Germany”

ドイツの 4 地域（多少の工業のある田舎、工業／住宅地、工業地帯、バックグラウンド）において 1990～1992 年に、大気粒子相 PCDD/Fs 濃度および PCDD/Fs 沈着量（Bergerhoff 法）を測定した。大気粒子相中濃度は田舎～工業地帯を合わせて $0.04\sim0.15\text{pgTEQ m}^{-3}$ の範囲であった。測定年が 1990 年から 1992 年になるに従い濃度は減少した。沈着量は、田舎で $0.003\sim0.013\text{ngTEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であり、工業地帯では $0.12\text{ngTEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 近くであった。工業地帯について、1990 年、1991 年は埋立地からの影響により高い沈着量となったが、1991 年の終わりにその問題が解決されたため、1992 年における沈着量の測定値は減少した ($0.02\text{ngTEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$)。

Hiester et al. (1993)¹¹⁾, “Long term monitoring of PCDD, PCDF and PCB in bulk deposition samples”

1992 年に、ドイツの都市部（7 地域）および田舎（1 地域）において PCDD/Fs、PCBs の沈着量（Bergerhoff 法）を異性体ごとに測定した。都市部の PCDD/Fs 沈着量は $10\sim83\text{pgTEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。都市部の PCBs 年平均沈着量は $32\sim257\text{ng m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。田舎は $23\text{ng m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。PCBs のうち IUPAC No.77、126、169 沈着量は $1\text{ng m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 以下であった。

Brorström-Lundén and Löfgren (1998)¹²⁾, “Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles”

森林への大気降下フラックスの影響について検討するため、スウェーデン西海岸の Lake Gårdsjön の森林地帯において、1991～1994 年に、PCBs および PAHs の大気中濃度、マツ葉中濃度、沈着量（bulk sampler を使用）を測定した。沈着量は、PCBs（7 異性体）で $1.3\sim6.4\text{ng}$

$\text{m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 、PAHs（11 異性体）で $0.03\sim1.6\mu\text{g m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。それぞれの環境媒体中濃度の測定値から、これらの物質の主な蓄積先や移動量の検討を行った。大気中濃度に季節変動が見られ、気温が大気中 PCBs 濃度にとって重要であった。

Gevao et al. (1998)¹³⁾, “Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK”

イギリスの Esthwaite Water（England 北西のやや田舎）において、大気から湖水への負荷量について検討するため、1996 年に PAHs および PCBs について大気中濃度および沈着量（5L のガラスジャーを使用）を測定した。 Σ PAHs 沈着量は $33.5\mu\text{g m}^{-2}\text{月}^{-1}$ であり、phenanthrene、fluoranthene、pyrene が Σ PAHs 沈着量の 50% 以上を占めていた。PCBs の沈着量は $0.03\mu\text{g m}^{-2}\text{月}^{-1}$ （8 塩素化物）から $0.38\mu\text{g m}^{-2}\text{月}^{-1}$ （3 塩素化物）に及び、 Σ PCBs では $0.87\mu\text{g m}^{-2}\text{月}^{-1}$ であった。沈着量の時間変動は大きく、大気中濃度や取り込みプロセスの変動が示唆された。大気中 PAHs 濃度は気温と負の相関が見られ、これは気温に依存した分配平衡によるものよりは発生源の変動に起因するものと推定された。1～9 月の PAHs 沈着量は降雨量と相関があり、エアロゾルのウォッシュアウトがこの時期の沈着量を支配していると推定された。8～12 月の PAHs 沈着量は大気への放出量の増加によるものと推定された。4 環以上の PAHs の値の回帰分析から、沈着量と大気中濃度に強い正の相関が見られた。大気中濃度と水中濃度から、PCBs、PAHs の大気－水間の物質交換について検討した。

清家ら(1998)¹⁴⁾, “乾性・湿性降下物中のダイオキシン類年間降下量と残留組成”

日本の愛媛大学構内において 1995～1996 年

に、乾性降下物（ステンレス製バット）と湿性降下物中の PCDD/Fs を 1 月ごとに 1 年間測定した。PCDD/Fs 年間降下量は $290\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であり、TEQ は $3.2\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であった。各月における PCDD/Fs 降下量の経月変化は、乾性降下物によるものは冬季に多く、湿性降下物によるものは降水量が多い夏季と PCDD/Fs 濃度が高い冬季に高い傾向を示した。これらの汚染源は異性体組成から主に燃烧活動由来であり、一部水田土壌の舞い上がりの影響があると推定された。

Jones and Duarte-Davidson (1997)¹⁵, “Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage”

イギリス 北イングランドの 6 地点において、1992～1993 年に PCDD/Fs の大気中濃度、沈着量（テフロンコートされた upturned frisbee を使用）、草中濃度を測定した。大気、沈着物、草の PCDD/Fs の分布はいずれも似ており、ここから、塩素数の異なる PCDD/Fs であってもよく似た効率で大気から沈着物採取器あるいは草へ移動していくことが示された。大気と草の PCDD/Fs の分布が似ていることから、各 PCDD/Fs 異性体は大気から草へ似た効率で移動し、また土壌由来の PCDD/Fs は草にあまり寄与しないことが推定された。

Fiedler *et al.* (1997)¹⁶, “PCDD/PCDF in the atmosphere of southern Mississippi, USA”

1995～1996 の冬季および 1996 年の夏季にアメリカ南東部の田舎において PCDD/Fs の大気中濃度、沈着量（Bergerhoff 法）、マツ葉中濃度を測定した。ハイボリュームエアサンプラーを用いた大気中 PCDD/Fs 濃度は、冬季は夏季の 3 倍高かった。Bergerhoff 法による沈着量は非常に低かった（ $0.42\sim 3.1\text{pgI-TEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$ ）。

De Fré *et al.* (1994)¹⁷, “Measurement of deposition of dioxins in Flanders, Belgium”

ベルギー Flanders の 10 地点において 1993 年 10 月～1994 年 1 月に、Bergerhoff 沈着物採取器を 1 ヶ月間設置し、PCDD/Fs の 17 異性体の沈着量を測定した。測定値は $0.7\sim 374\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であった。高い沈着量はごみ焼却施設近傍および工業地帯で測定された。ごみ焼却施設近傍で得られた高い沈着量の異性体分布は、焼却施設の排ガスの分布と比べ低塩素化物の割合が高かった。

Ogura (1999)¹⁸, “Flux and characteristics of atmospheric PCDD/DF deposition in the Kanto Region”

関東地域において 1996～1998 年に PCDD/Fs の沈着量（ステンレス製ポットを使用）を測定した。沈着量は冬季が夏季より高かった。沈着量は $450\sim 1300\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ で、TEQ 値では $5.7\sim 17\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ であった。これらの結果から、関東全域における PCDD/Fs の沈着量は $180\sim 1700\text{gTEQ 年}^{-1}$ と推定された。都市ごみ焼却による関東地域の PCDD/Fs 発生量は 800gTEQ 年^{-1} と推定されている。不確実性は含むが、都市ごみ焼却が主な発生源と推定された。同族体分布は違いが見られたが、沈着物の異性体分布は焼却発生源および東京の都市部土壌とよく似ていた。ここから、沈着物と東京の土壌は焼却発生源による、また異性体分布は大気、土壌において変化しにくいと推定された。一方、東京湾底質および水田の PCDD/Fs は焼却発生源でなく他の由来と推定された。

黒川ら(1992)¹⁹, “大気降下物中のダイオキシン類”

大気降下物中の PCDD/Fs の調査を行った。乾性降下物および湿性降下物の全量（全降下物量）の採取にはデポジットゲージを、湿性降下物の採取には自動雨水採取器を用いた。全降下物中

の PCDD/Fs 濃度は $91\sim 559\text{pg L}^{-1}$ であり、湿性降下物中では 34pg L^{-1} および 25pg L^{-1} であった。これより年間降下量を推定した。全降下物については $436\sim 1206\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ ($3.5\sim 13.7\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$)、湿性降下物については $56\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ および $42\text{ng m}^{-2}\text{年}^{-1}$ (それぞれ $0.10\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$ および $0.13\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$) となり、PCDD/Fs 後上への降下量としては乾性降下量からの寄与が大きいことが推察された。

Horstmann *et al.* (1997)²⁰, "Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing"

ドイツ Bayreuth において、トウヒの森林内と森林開拓地 (clearing) において、PCDD/Fs の沈着量 (Bergerhoff 法) を測定した。年当たりの沈着量 (TEQ 値) について、森林内は開拓地の 2 倍であった。森林内での沈着物の同族体分布はドイツの森林土壌の報告値と似ており、開拓地は農業土壌の同族体分布に似ていた。ここから、森林土壌が農業土壌より PCDD/Fs 濃度が高いのは大気沈着プロセスによるものと推定された。高塩素化物の沈着量は両地点で似ており、落葉による降下の寄与は小さかったことから、森林は粒子吸着体の汚染物質の沈着に大きな影響を与えないことが示された。しかし低塩素化物の沈着量は森林内の方が開拓地より 5 倍近く多かった。この原因として、大気気相 PCDD/Fs が蓄積した葉の降下がその一因であると推定された。しかし低塩素化物の沈着量の過剰分の半分は葉の降下では説明できなかった。

Jones and Duarte-Davidson (1997)²¹, "Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage"

イギリス Bolsover において 1992~1993 年に、PCDD/Fs の大気中濃度、沈着量 (upturned frisbee を使用)、草中濃度を測定した。測定値

から、大気中 PCDD/Fs がどのように沈着や草に移行するかについて検討した。一般的に、2,3,7,8-置換 PCDD/Fs 異性体や同族体は大気、沈着物、草中で似ていた。ここから、塩素数の異なる各 PCDD/Fs 同族体については、大気中での気相-粒子相間の分配が異なるにも関わらず、似た効率で大気から沈着あるいは草へ移行することが示された。個々の異性体/同族体ごとの沈着速度あるいは移動速度は $0.034\sim 0.82\text{cm s}^{-1}$ であり、対照地域では平均 0.27cm s^{-1} であった。工業地帯近傍の汚染地域からの土壌由来 PCDD/Fs の揮発の可能性に関する実験から、これらは土壌に強く吸着しており、土壌からの揮発はその汚染土壌上で育つ草を汚染することはないと推定された。草中 PCDD/Fs はそのほとんどが大気由来と推定された。大気と草中の PCDD/Fs 分布が似ていることから、個々の PCDD/Fs 同族体は互いに似た効率で草に取り込まれることが推定された。

Wallenhorst *et al.* (1997)²², "PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany"

ドイツ Baden-Württemberg の数地点において、沈着物 (Bergerhoff 法) および大気中 PCDD/Fs 濃度を測定した。PCDD/Fs 沈着量の平均は $5\sim 36\text{pgI-TEQ m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であり、大気中濃度の範囲は $14\sim 77\text{fgI-TEQ m}^{-3}$ であった。その他、粒子の沈着量 ($\text{mg m}^{-2}\text{日}^{-1}$)、沈着粒子中の PCDD/Fs 濃度の計算値 (ngI-TEQ kg^{-1})、大気中のエアロゾル ($10\mu\text{m}$ 以下) 濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)、エアロゾル中 PCDD/Fs 濃度の計算値 (ngI-TEQ kg^{-1}) について報告した。田舎と都市部では PCDD/Fs の汚染が異なっていた。PCDD/Fs 濃度と気温、草中 PCDD/Fs 濃度と沈着量、および PCDD/Fs 沈着量と降雨量の関係について検討した。

Korhonen *et al.* (1998)²³⁾, “Bulk deposition of PAHs, PCBs and HCHs in Finland in summer seasons 1993-1996”

フィンランドにおいて夏季(6~10月)におけるPAHs(31物質)、PCBs(6異性体)、HCHs(3異性体)の沈着量を測定した。ガラス製ろうと(直径30cm)をガラスびんにつないだ装置で3~5週間、沈着物を採取した。設置開始直前にガラスびん内にジクロロメタン100mLと脱イオン水100mLを加えた。沈着量の結果は、PAHs(31物質)でND~6.7 $\mu\text{g m}^{-2} \text{日}^{-1}$ 、PCBs(6異性体)でND~670 $\text{ng m}^{-2} \text{日}^{-1}$ 、HCHs(3異性体)でND~87 $\text{ng m}^{-2} \text{日}^{-1}$ であった。

Duarte-Davidson *et al.* (1994)²⁴⁾, “Polychlorinated dibenzo-p-dioxin (PCDDs) and furans (PCDFs) in urban air and depositon”

イギリスの4都市において1991年から2年間、PCDD/Fsの大気中濃度および沈着量(テフロンコートされたステンレス製のupturned frisbeeを使用)を測定した。 Σ 2,3,7,8-置換PCDD/Fsの沈着量の中央値は、Londonで1.5、CardiffとManchesterで1.4、Stevenageで0.79(いずれも単位は $\text{ng m}^{-2} \text{日}^{-1}$)であった。大気、沈着とも季節変動が見られ、冬季がより高かった。

2-2-2 雨水

Murray and Andren (1992)²⁵⁾, “Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes region”

アメリカMadisonにおいて1986年に雨水を採取し、PCBs異性体(39種)ごとに、また溶解相および粒子吸着相ごとに分析を行った。雨水中の溶解相PCBs濃度が、分配平衡から予想される濃度より高かったことから、雨水への取り込みあるいはサンプリングの過程における非平衡プロセス、コロイドや微小粒子の存在、よ

り効果的な気相物質の雨水への移動が推定された。また雨水中における溶解相-粒子相間の分配に関して、PCBsのKocの雨水中における実測値と報告値を比較検討した。沈着量の平均値は、溶解相、粒子相でそれぞれ1.2および1.4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$ であり、ここから雨水は未だ五大湖へのPCBsの重要な起原であることが示された。

Duinker and Bouchertall (1989)²⁶⁾, “On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain”

クロマトグラム上でよく分離された14のPCBs異性体について、都市部の大気(気相)、エアロゾル、雨水中の濃度を測定した。大気気相では低塩素化物が、エアロゾルおよび雨水では高塩素化物が支配的であった。気相PCBsは全大気中濃度の99%以上を占めていた。大気中PCBsにおける粒子相は微少(1、2%)であるが、雨水中のPCBsの起源は粒子の取り込みが支配的であった。

Duchoslav *et al.* (1995)²⁷⁾, “Concentrations and TEQs of PCDD/PCDF in urban and rural precipitation”

カナダOntarioの田舎および都市部において、自動雨水採取装置を用い、雨水中のPCDD/Fs濃度を測定した(1992~1994年)。雨水による沈着量(56日当たりとして)として、都市部で $14 \pm 19 \text{ ng m}^{-2}$ 、田舎で $11 \pm 10 \text{ ng m}^{-2}$ であった。

Leister and Baker (1994)²⁸⁾, “Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay”

大気からアメリカChesapeake Bayへの物質移動についての知見を得るため、PAHsとPCBsについて、1990年6月から1991年12月に大気中濃度および雨水濃度を測定した。個々の

PAHs 濃度は、 0.003 ng m^{-3} (dibenz[ah]anthracene) $\sim 1.4 \text{ ng m}^{-3}$ (phenanthrene) であった。調査期間中の平均大気中 PCBs 濃度は 0.21 ng m^{-3} で、相対標準偏差は 56% であった。大気中 PCBs 濃度は気温とやや相関があった。雨水中の個々の PAHs の容積重み付け平均濃度は 1.1 ng L^{-1} (dibenz[ah]anthracene) $\sim 17 \text{ ng L}^{-1}$ (pyrene) であった。雨水中 PCBs の容積重み付け平均濃度は 1.6 ng L^{-1} であった。雨水中の物質濃度の時間変動は 1 オーダー程度であり、明確な季節変動は見られなかった。大気粒子相中濃度と沈着速度 (値は引用) から、PAHs、PCBs の乾性沈着量を推算した。個々の PAHs の湿性沈着量は 1 (anthracene) ~ 20 (pyrene) $\mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$ の範囲であった。PCBs の湿性沈着量は $1.9 \mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$ であり、総沈着量 (乾性沈着量 (推算値) + 湿性沈着量、 $3.3 \pm 0.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$) の 75% に相当した。

Rawn *et al.* (1998)²⁹, "Polychlorinated biphenyls in a rural watershed in the southern prairie region of Canada"

カナダの農業中心の小さな分水界 (70 km^2 、PCBs 発生源はない) において、1994～1995 年に大気、雨水、表層水中の PCBs 濃度を測定した。気温は大気中の低塩素化 PCBs と相関があった。大気の軌跡の解析 (air mass back-trajectories) から、大気が南側の地域から移動してきた際に大気中 PCBs 濃度の上昇が確認された。雨水中溶解相 PCBs 濃度は $20 \sim 6350 \text{ pg L}^{-1}$ 、大気中濃度は $1.4 \sim 751 \text{ pg m}^{-3}$ 、雨水中濃度は $88 \sim 9703 \text{ pg L}^{-1}$ であった。これらの濃度から、大気-表層水間の PCBs のガス交換について検討を行った。

Polkowska *et al.* (2000)³⁰, "Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in

Gdansk, Poland"

ポーランド Gdansk の 5 地点において雨水および降雪を採取し、PAHs と農薬濃度を測定した。測定された PAHs 濃度は 1 ng L^{-1} から 12.8 mg L^{-1} の範囲であった。PAHs では phenanthrene と pyrene が最もよく検出された。

Simcik *et al.* (2000)³¹, "Temporal trends of semivolatile organic contaminants in Great Lakes precipitation"

1991～1997 年に行われた Integrated Atmospheric Deposition Network プログラムの一環として、五大湖における雨水を採取し PCBs、PAHs、農薬の濃度を測定した。各月の容積重み付け平均濃度の測定値群は、この 6 年間に、(一次消失反応における) 半減期 3 ± 2 年の減少割合で減少していた。観測された半減期に空間的変動が見られなかったことから、個々の湖で類似の消失プロセスが起こっていること、雨水中濃度の減少はその地域の環境中濃度の現象を反映していることが推定された。五大湖の雨水中の有機塩素系農薬の半減期は大気気相や湖水、生物中の半減期と大きく変わらなかったことから、環境系が定常状態になっていると推定された。

Offenberg and Baker (1997)³², "Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: Enhanced wet deposition to near-shore Lake Michigan"

1994 年 7 月と 1995 年 1 月に、アメリカ Chicago～Michigan 湖において雨水中 PCBs 濃度を測定した。Chicago の雨水中 PCBs 濃度は $4.1 \sim 189 \text{ ng L}^{-1}$ であり、その地域のバックグラウンドにおける濃度と比べ 2～3 オーダー高かった。都市部の雨水中の PCBs は粒子吸着態が支配的であり、雨水中の PCBs 濃度の上昇は、都市大気の高高度に汚染されたエアロゾルの雨水の取り

込みによるものと推定された。Michigan 湖南部に降る雨水の PCBs 濃度はその地域のバックグラウンドと比べ 2~400 倍高いが、これは Chicago から移動してきた都市大気が沈着量を増加させたと推定された。

Franz and Eisenreich (1993)³³⁾, "Wet deposition of polychlorinated biphenyls to Grren Bay, Lake Michigan"

アメリカ Michigan 湖 Green Bay 東岸 3 地点において、1989 年 4 月 18 日~1990 年 5 月 15 日の間に雨水試料を採取し、86PCBs 異性体について分析した。研究目的は Green Bay のマスバランス研究の一環である PCBs の湿性沈着量の推定である。雨水中の Σ PCBs の算術平均は $2.7 \pm 2.1 \text{ ng L}^{-1}$ であり、容積重み付け平均濃度は 2.2 ng L^{-1} であった。170km に及ぶ範囲で、PCBs 濃度の空間的、時間的な傾向は見られなかった。降水量 80 cm 年^{-1} および湾表面積 4200 km^2 とすると、Green Bay への湿性沈着量は $2.2 \pm 1.7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ 年}^{-1}$ 、あるいは $2 \sim 16 \text{ kg 年}^{-1}$ となる。XAD 樹脂の実験室ブランクは雨水中 PCBs の半分程度であった。ブランクを考慮すると、雨水中濃度および湿性沈着量は 1 ng L^{-1} 、 4 kg 年^{-1} にそれぞれ減少する。

Horstmann and McLachlan (1995)³⁴⁾, "Automatischer regen-sammler für PCDD/F (Automatic rain-collector for PCDD/Fs)"

バックグラウンドレベルの濃度でも適用できる雨水採取装置について説明した。このシステムは -20°C から暑い夏季まで年中使用でき、また 1 ヶ月はメンテナンスが不要である。

Ligocki *et al.* (1985)³⁵⁾, "Trace organic copounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds"

アメリカ Portland において 1984 年冬~春に

雨水中および大気中の各種有機化合物 (PAHs、農薬、フタル酸エステル) 濃度を測定した。雨水 (溶解相) 濃度と大気 (気相) 濃度から算出された gas scavenging ratio は、 25°C におけるヘンリー定数 (H) から推定される値よりもおおむね 3~6 倍大きかった。一部の PAHs について、 H を 25°C における値から (採取時の) 気温におけるものに換算したところ、gas scavenging ratio 理論値は実測値とよく合うようになった。ここから、大気気相と雨水溶解相との間で分配平衡となっていることが示唆された。

Ligocki *et al.* (1985)³⁶⁾, "Trace organic copounds in rain - III. Particle scavenging of neutral organic compounds"

アメリカ Portland において 1984 年冬~春に雨水中および大気中の各種有機化合物 (PAHs、農薬、フタル酸エステル) 濃度を測定し、雨水 (粒子相) 濃度と大気 (粒子相) 濃度から particle scavenging ratio (W_p) を算出した。分子量が 202 以下の PAHs およびアルカン、フタル酸エステルの W_p は、分子量 202 以上の PAHs のものと比べて大きかった。得られた W_p は $10^2 \sim 10^5$ の範囲で平均は 14,000 であった。

Eitzer and Hites (1989)³⁷⁾, "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans"

大気中濃度および雨水中濃度を測定した。大気中濃度は都市部で数十 pg m^{-3} 程度、田舎で数十 pg m^{-3} 程度であった。郊外における雨水中濃度は 90 pg L^{-1} であった。大気中および雨水中濃度から washout ratio およびヘンリー定数 (H) を算出した。total washout ratio は 9,300~90,000、 H は $1.5 \times 10^{-5} \sim 9.0 \times 10^{-8} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。

2-2-3 雪

Franz and Eisenreich (1998)³⁸⁾, "Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota"

アメリカ Minnesota 郊外において 1991～1992 年の冬季に、雪（降雪直後）および雨水を採取し、PCBs および PAHs 濃度を測定した。エアロゾル粒子の取り込みは、雪中の PCBs、PAHs 濃度に大きく寄与し、一方降雨では雪ほどは寄与は大きくなかった。気相物質の取り込みは低分子量の物質でのみ重要であった。低分子量の物質について、溶解相濃度の実測値が、温度補正後のヘンリー定数から推定される分配平衡濃度よりも高い結果が、雨水、雪の両者で見られた。

Anderson *et al.* (1992)³⁹⁾, "Levels and profiles of PCDDs and PCDFs in environmental samples as determined in snow deposited in Northern Sweden"

スウェーデン北部 Umeå 各地（田舎、都市ごみ焼却炉から 3km、都市、郊外）において、1991 年 2～4 月に降雪を採取し PCDD/Fs を測定した。年当たり沈着量の大まかな試算として、 $1\text{ngTEQ m}^{-2}\text{年}^{-1}$ が得られた。異性体および同族体ごとの濃度について主成分分析を行った。沈着物は大气と近く、焼却やスラッジや土壌とは異なっていた。

Enge *et al.* (1998)⁴⁰⁾, "Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in snow samples in northern Norway"

ノルウェー北部の Dividalen（汚染源のないバックグラウンド地域）において、1997～1998 年の冬季に表層雪および降雪 (melt water) を snow lysimeter を用いて採取し、PCBs 濃度を測定した。濃度から、この採取地点は極地環境のバック

グラウンドと仮定できた。PCBs 異性体濃度はいずれも 1ng L^{-1} 以下の値であった。

Gregor *et al.* (1996)⁴¹⁾, "Deposition of atmospherically transported polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic"

カナダ極地 2 地点において 1990 年に雪採取装置を設置し、PCBs の沈着量を測定した。冬季の Σ PCBs の平均沈着量は 2 地点でそれぞれ 2.0 および $3.8\text{ng m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。

2-2-4 総説

Wania *et al.* (1998)⁴²⁾, "The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals"

疎水性有機化学物質 (Hydrophobic Organic Chemicals、HOC) の環境への影響に及ぼす雪や氷の役割について説明した。雪中の HOC 濃度の測定例をレビューし、雪中の HOC の分配、沈着、沈着後の挙動に関する知見を説明し、環境モニタリングとアセスメントとの関係について検討した。雪は、氷表面への気相吸着とエアロゾル取り込みの両方によって、HOC の効果的な scavenger であると結論できた。雪や氷と HOC の相互作用に関する定量的モデルについて説明した。これらのモデルのキーパラメータは、雪の表面積と HOC の氷表面への吸着である。これらのパラメータに関する、最近の結果についてもレビューした。最後に、これから必要となる課題とギャップについて言及した。

Harrad (1998)⁴³⁾, "Dioxins, dibenzofurans and PCBs in atmospheric aerosols"

PCDD/Fs および PCBs の環境中での挙動および運命について大気中エアロゾルの果たす役割についてレビューを行った。PCDD/Fs の構造、発生源、大気中濃度、大気中における挙動、気相-粒子相分配、粒径別の異性体/同族体分布、

大気中での反応性、湿性沈着、乾性沈着、植物への移動について解説されている。

Lohmann and Jones (1998)⁴⁴⁾, “Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes”

この総説では大気および沈着の PCDD/Fs の濃度と挙動についてレビューしている。まずサンプリング、分析、品質管理について議論している。一般的な傾向として、極地： $<0.5\text{pg m}^{-3}$ (TEQ $<10\text{fg m}^{-3}$)、田舎： $\sim 0.5-4\text{pg m}^{-3}$ (TEQ $<20-50\text{fg m}^{-3}$)、都市／工業地帯： $\sim 10-100\text{pg m}^{-3}$ (TEQ $\sim 100-400\text{fg m}^{-3}$) である。大気中濃度の季節変動や短期的な変化について、発生源や消失プロセスの季節的変化の視点からレビューしている。PCDD/Fs の大気中における気相-粒子相間の分配についてレビューしている。光分解やラジカル分解反応、湿性／乾性沈着プロセスについて議論している。いくつかの同族体／異性体で、大気へ放出された PCDD/Fs の “weathering” が起こっているが、一般的には PCDD/Fs は長い滞留時間 (atmospheric residence time) を持っており、ここから長距離移動が可能となる。大気中と沈着物中の PCDD/Fs の関係についてレビューし、ここから、異なる同族体であっても比較的似た効率で地表面へ降下していくと結論づけている。

Cousins *et al.* (1999)⁴⁵⁾, “A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface”

半揮発性有機物質 (Semi-Volatile Organic Compounds) の大気-土壌間の物質交換は化学物質の環境運命や人への暴露の決定にとって重要なプロセスの一つである。大気-土壌間の SVOC の物質交換にとって最も寄与の大きいプロセスは乾性沈着 (ガス吸収と粒子吸着態の降

下)、湿性沈着 (気相および粒子相の雨水による取り込み)、土壌からの揮発である。これらのプロセスについてレビューを行い、理論的アプローチについて説明した。レビューは難分解性、非イオン性有機物質 (PCBs、PAHs、PCDD/Fs 等) に焦点を当てた。

Bidleman (1988)⁶⁾, “Atmospheric process”

有機汚染物質の湿性沈着および乾性沈着と、有機汚染物質の気相-粒子相間の分配の関係に関する総説である。大気中における気相-粒子相間の分配と物質の物理化学的性質との関係、湿性沈着における washout ratio、乾性沈着における乾性沈着速度等についてレビューを行っている。

2-2-5 その他

Masclet *et al.* (2000)⁴⁶⁾, “Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow”

極地方の雪面に沈着する物質の由来 (焼却、化石燃料燃焼、バイオマス燃焼) について地球化学的な視点から検討するため、グリーンランドの表層 3.5m 分 (1990-1993 年に相当) の積雪を 5cm ごとに採取し、雪中の不溶性物質中の PAHs 濃度を測定した。また炭素、アンモニウムイオン、硫酸塩濃度についても測定し、それらとの相関から、グリーンランドの表層雪中の粒子沈着経路の PAHs の起原として、継続的な都市活動由来 (焼却) と、散発的な生物資源の燃焼 (森林火災) を推定した。

Kaupp and McLachlan (1999)⁴⁷⁾, “Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition”

冬季、夏季において、エアロゾル中の PCDD/Fs

および PAHs 濃度を、エアロゾルの粒径別に測定した。PCDD/Fs、PAHs は主に $1.35\mu\text{m}$ 以下のエアロゾルに吸着していた。これらの結果から、全粒子沈着量における湿性および乾性沈着のそれぞれの寄与について検討し、乾性沈着では粗大エアロゾル粒子の寄与が支配的で、湿性沈着では微小粒子の寄与が支配的であると計算された。Bayreuth では PCDD/Fs、PAHs の全粒子沈着に関して、湿性沈着が優勢であると試算された。

Wania *et al.* (1999)⁴⁸⁾, “The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon vapors”

PCBs および PAHs の大気から雪への取り込みに関して、Franz ら³⁹⁾は、PCBs、PAHs に関して雪への気相物質の取り込みは寄与が小さいと報告しているが、これについては、雪表面に吸着した気相物質が分析時の融雪で雪内粒子に再分配したことによるのではないかと指摘している。

Holsen *et al.* (1991)⁴⁹⁾, “Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas”

アメリカ Chicago において PCBs の沈着量を、グリースを塗布した Mylar-covered smooth plate を用いて測定した。乾性沈着量は、1989 年の 5～11 月で平均 $3.8\mu\text{g m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 、1990 年の 5～6 月で $6.0\mu\text{g m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。大気中 PCBs の気相－粒子相間の分配と粒径別の分布についても測定した。PCBs はエアロゾルの全ての粒径で観測され、粒子重量により正規化した濃度は、粒径の増加により減少していた。大気中の PCBs はそのほとんどが気相で存在しているが、PCBs の乾性沈着には粗大粒子に吸着した PCBs が支配的である。

Sievers *et al.* (1993)⁵⁰⁾, “Contents of PCDD/F in

soil and atmospheric deposition in an agricultural area of an urban region (Hamburg, FRG)”

ドイツ Hamburg 南東の農業地帯(工業地帯近傍)の土壌中 PCDD/Fs 濃度および沈着量を測定した。土壌中濃度は範囲 $1.7\sim 684\text{ngTEQ kg}^{-1}$ 、中央値は 18ngTEQ kg^{-1} であった。高濃度は過去の化学プラント近く、Elbe 川近くで測定された。沈着物の PCDD/Fs の同族体分布は土壌のものと異なっていた。

Jaffrezo *et al.* (1994)⁵¹⁾, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers”

グリーンランドの氷床のを表層から 3m 分(4 年分の降下量に相当)を 10cm ごとに採取し、氷中の PAHs 濃度を測定した。PAHs 濃度に関して、溶解相濃度は全て検出限界以下(数 pg kg^{-1})であり、PAHs は不溶性画分から検出された。これはこの地域のエアロゾル中の PAHs と同様であった。氷中の PAHs の特徴から、汚染は工業地帯の化石燃焼に起因するエアロゾルおよびバイオマスの燃焼によるエアロゾルによるものと推定された。濃度には季節変化が見られた。夏季に最小が見られ、これは発生量が少ないことや大気中での反応がこの時期に多いことと推定された。最大は春季に見られ、これは Arctic Haze(春季の濃霧)によるものと見られた。

Sanders *et al.* (1995)⁵²⁾, “PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core”

イングランド北西部の田舎において泥炭コアを採取し、PCBs、PAHs 濃度を測定した。放射性物質の測定からコアの年代を同定した。PCBs 負荷量は 1930 年代終わり/1940 年代初頭に明らかになり、1964 年に相当する深さにおいてピーク($1300\text{pg cm}^{-2}\text{年}^{-1}$)となった。その後 15 年の間に 65% 減少した。PAHs 負荷量は産業革命

初期から明らかになり始め、ピークは1930年代初頭 ($305\text{ng cm}^{-2}\text{年}^{-1}$) であった。排出抑制策や重工業の減少によりここ30~40年の間に80%減少した。

Schröder *et al.* (1997)⁵³, “Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil”

大気気相 PCDD/Fs の土壌への移動について検討した。3種のグリーンハウスを設置した。1つ目は屋外大気をそのまま入れるもの、2つ目は屋外大気をろ紙を通すことによりエアロゾルを除去した空気を入れるもの、3つ目は屋外大気をろ紙およびポリウレタンフォームを通すことによりエアロゾルおよび気相 PCDD/Fs を除去した空気を入れるものである。これら3種のグリーンハウス内および屋外に、PCDD/Fs 濃度が低い深層土壌を置き、0、6および12週間後に土壌中濃度を測定した。土壌中 PCDD/Fs 濃度の上昇と大気中濃度から沈着速度を算出した。気相物質の屋外土壌の表面への乾性沈着速度 (dry gaseous deposition velocity) の平均値は 2.08m h^{-1} であった。また粒子相物質の屋外土壌の表面への乾性沈着速度 (particle-bound deposition velocity) は 1.03m h^{-1} であった。乾性粒子沈着量の2/3以上が粗大粒子 (直径 $2.9\mu\text{m}$ 以上) に吸着したものとすると試算された。しかしこれは湿性沈着量と比べ寄与は小さい。

Horstmann and McLachlan (1997)⁵⁴, “Sampling bulk deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans”

PCDD/Fs の沈着物採取器 (bulk deposition collector) の適合性について検討した。ガラス製漏斗による沈着物採取器を3つ設置し、1ヶ月静置することにより沈着物を採取した。1つ目は1ヶ月後にのみ漏斗内壁をトルエンで洗い込んだ。

2つ目は静置期間中毎日トルエンで漏斗内壁を洗い込んだ。3つ目はブランクである。曝露期間が長期であることは、採取器表面での揮発や光分解といった実験手法的影響を及ぼさなかった。毎日洗い込むことは、漏斗表面への気相吸収という新たな実験手法的影響を発生させた。ドイツ Bayreuth における12ヶ月の測定から、採取器を月1回洗い込んだ場合、実験手法的影響は10%程度に収まり、これは粒子の飛散によると推定された。ここから、シンプルな沈着物採取器 (bulk deposition collector) は大気沈着の定量に適合することが示された。

Seike *et al.* (1997)⁵⁵, “Seasonal concentrations and compositions of PCDDs/DFs in atmospheric environment”

日本の愛媛大学校内において1996年8月~1997年2月に大気中 PCDD/Fs 濃度を測定した。1995~1996年に測定した乾性および湿性沈着量の値を用いて、沈着速度および scavenging ratio を算出した。

Franz *et al.* (1998)⁵⁶, “Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan”

1993年11月~1995年10にかけて、アメリカ Michigan 湖の各地でグリースを塗布した Mylar-covered smooth plate を用いて乾性沈着量を測定した。粒子相 PCBs、PAHs の沈着量に関して、Chicago の値は、15km 以内の沖合および田舎の値より大きかった。Michigan 湖内湾の幾何平均乾性沈着量は、粒子について $3.6\sim 65\text{mg m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 、 Σ PCBs で $0.06\sim 0.21\mu\text{g m}^{-2}\text{日}^{-1}$ 、 Σ PAHs で $0.25\sim 18\mu\text{g m}^{-2}\text{日}^{-1}$ であった。乾性沈着と湾底質に関して、PCBs、PAHs の分布やフラックスが似ていたことから、湖への負荷は乾性沈着が大きな寄与を占めていると推定さ

れた。大まかな試算として、Michigan 湖への乾性粒子沈着による負荷は PCBs で 1100kg 年^{-1} 、PAHs で 5000kg 年^{-1} と試算された。この負荷量は湿性沈着による負荷より 3 倍多く、PCBs については大気-水間の物質交換による進出量と似ている。

Odabasi *et al.* (1999)⁵⁷⁾, "Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler"

PAHs の乾性粒子沈着とガス交換を測定するため、水表面採取器 (Water Surface Sampler) を改良し、乾性沈着プレートと併用した。アメリカ Chicago において 1995 年 6~10 月に乾性沈着物 (グリースを塗布した Mylar-covered smooth plate を使用) と大気を採取した。全 (粒子+気相) 沈着量は WSS を用い、粒子沈着量は乾性沈着プレートを用い測定した。Σ 14PAHs 沈着量および粒子 Σ 14PAHs 沈着量の平均はそれぞれ $360 \pm 146 \mu\text{g m}^{-2} \text{日}^{-1}$ 、 $144 \pm 60 \mu\text{g m}^{-2} \text{日}^{-1}$ であった。WSS による沈着量 (粒子+気相) から乾性沈着プレートによる沈着量 (粒子) を引くことにより求められた気相沈着量は平均で $170 \pm 72 \mu\text{g m}^{-2} \text{日}^{-1}$ であった。

Peters *et al.* (1995)⁵⁸⁾, "The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada"

極地方の氷冠、万年雪 (ice cap) コア中の濃度分布から大気沈着の履歴を推定するため、カナダ Ellesmere Island の Agassiz Ice Cap で雪 (30 年分に相当) を採取し、PAHs 濃度を測定した。ice cap への PAHs 沈着量はここ 20 年で変化がなく、平均値は $11 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$ であった。これは北極への年当たり負荷量として 37t 年^{-1} に相当する。この時期の前に、 $74 \pm 20 \mu\text{g m}^{-2} \text{年}^{-1}$

¹ という大きな沈着量が観測された。

Gregor *et al.* (1995)⁵⁹⁾, "The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada"

極地方の氷冠、万年雪 (ice cap) コア中の濃度分布から大気沈着の履歴を推定するため、カナダ Ellesmere Island の Agassiz Ice Cap で雪 (30 年分に相当) を採取し、PCBs 濃度を測定した。ice cap への Σ PCBs 沈着量は $930 \text{ng m}^{-2} \text{年}^{-1}$ (1967-1968 年の冬) から $91 \text{ng m}^{-2} \text{年}^{-1}$ (1980-1981 年) であった。1980~1981 年から再び沈着量は増加し最大 $848 \text{ng m}^{-2} \text{年}^{-1}$ (1989-1990) に達した。30 年平均の沈着量は $406 \text{ng m}^{-2} \text{年}^{-1}$ であり、歴史的傾向は見られなかった。

Kirschmer *et al.* (1992)⁶⁰⁾, "Comparison of sample preparation and extraction procedure for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in deposited particulate matter and bulk deposition"

PCDD/Fs の沈着量 (Bergerhoff 法) の測定に際し、採取試料の前処理法を変化させ濃度を測定し、前処理法について検討した。沈着試料における水分の揮発は PCDD/Fs の損失を起こすことが示された。結論として、Bergerhoff 法の標準的な方法では値を過小評価してしまうことが示された。

Lee *et al.* (1996)⁶¹⁾, "Monitoring and modeling of PCB dry deposition in urban area"

台湾の都市部において乾性沈着プレート、MOUDIs (micro-orifice uniform deposited impactors)、NRI (Noll rotary impactor)、PS-1 サンプラを用い、1994 年に PCBs の沈着量 ($3.48 \sim 6.79 \mu\text{g m}^{-2} \text{日}^{-1}$) および大気中濃度を測定した。またこれらから、エアロゾル中濃度や沈着速度 ($0.09 \sim 0.58 \text{cm s}^{-1}$) を求めた。

Fang *et al.* (1997)⁶²⁾, “Dry deposition of PAHs in the ambient air of central Taiwan”

台湾中央部において 1995～1996 年において PAHs (21 物質) の沈着量を測定した。低分子量の PAHs (主に気相として存在) は乾性沈着速度 (気相と粒子相の和として) は小さく、高分子量 (主に粒子相として存在) は乾性沈着速度が大きかった。

この報告では、大気降下物の採取にグリースを塗布した板を使用している。

Czuczawa *et al.* (1989)⁶³⁾, “Analysis of fog samples for PCDD and PCDF”

スイス Dübendorf で霧中の PCDD/Fs を測定した。霧は screen collector を用いて採取している。これは、吸気した試料空気を 330 μ m のテフロン製ふるいに通すことにより、霧がふるいに捕捉され、水滴として流下するものである。OCDD がもっとも高濃度 (0.3～3 ng/L) であり、2,3,7,8-TCDD や TCDF は検出されなかった。異性体分布は大気や雨水の報告値と似ており、類似の発生源が示唆された。霧中濃度が雨水中濃度の報告値よりも高いことは、霧がエアロゾルを雨水より取り込みやすいことによると考えられる。

Duarte-Davidson *et al.* (1996)⁶⁴⁾, “Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: An aid to identifying uncertainties and research needs”

イギリスを検討対象として、PCDD/Fs の大気への放出量と沈着量とのマスバランスについて、報告値を用いて検討した。年あたり沈着量の推定値 1.4 kg Σ TEQ は、年あたり放出量の推定値 0.56～1.1kg Σ TEQ と近い。

2-3 まとめ

沈着 (deposition) とは、「ガス状あるいは粒子状の大気汚染物質が地表面に輸送されることにより大気から除去される過程」である。沈着は大気汚染物質の移行形態によって、雨水による湿性沈着と雨水以外による乾性沈着とに、あるいはガス状物質による気相沈着とエアロゾル吸着態による粒子相沈着とに区別され検討される。

沈着量の測定法としては、試料採取が簡便である降下ばいじん法がよく用いられる。しかしこの方法で得られる沈着速度についても、採取装置表面 (代理表面) と自然表面との違いによる沈着速度の違いや、採取装置の形状の違いによる沈着速度の違いに関する知見が不足している等の問題もある。

PCDD/Fs、PCBs、PAHs の沈着に関して、降下ばいじん法による研究例を中心として、大気降下物、雨水、雪中の濃度等に関する既存研究を整理し紹介した。

第2章の参考文献

- 1)横山長之, 市川惇信 共編, “環境用語事典”, オーム社, 東京 (1997)
- 2)不破敬一郎 編著, “地球環境ハンドブック”, p.204, 朝倉書店, 東京 (1994)
- 3)笠原三紀夫, “大気中における粒子の挙動—生成・変質・除去—”, 大気汚染学会誌, 29, A93-A101 (1994)
- 4)環境庁大気保全局, “酸性雨等調査マニュアル (改訂版)”, 1990 年 3 月
- 5)環境庁大気保全局大気規制課 監修, 酸性雨調査法研究会 編, “酸性雨調査法”, (株)ぎょうせい, 東京 (1993)
- 6)Bidleman, T.F., “Atmospheric precess”, *Environ.Sci.Technol.*, 22(4), 361-367 (1988)
- 7)Koester, C.J., Hites, R.A., “Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans”,

- Environ.Sci.Technol.*, **26**(7), 1375-1382 (1992)
- 8)Schuler,F., Schmid,P., Schlatter,C.,
“Transfer factors of PCDD/Fs from deposition into dairy milk”, *Organohalogen compounds*, **26**, 59-62 (1995)
- 9)Kurz,R., Boeske,J., Lahl,U., “Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in soil, deposition and airborne particulate matter in the vicinity of a municipal solid waste incinerator”, *Organohalogen compounds*, **12**, 151-154 (1993)
- 10)Liebl,K., Büchen,M., Ott,W., Fricke,W.,
“Polychlorinated dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans in ambient air: concentration and deposition measurements in Hessen, Germany”, *Organohalogen compounds*, **12**, 85-88 (1993)
- 11)Hiester,E., Böhm,R., Eynck,P., Gerlach,A.,
Mülder,W., Ristow,H., “Long term monitoring of PCDD, PCDF and PCB in bulk deposition samples”, *Organohalogen compounds*, **12**, 147-150 (1993)
- 12)Brorström-Lundén,E., Löfgren,C.,
“Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles”, *Environ.Pollut.*, **102**, 139-149 (1998)
- 13)Gevao,B., Hamilton-Taylor, J., Jones,K.C.,
“Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK”, *Environ.Pollut.*, **102**, 63-75 (1998)
- 14)清家伸康, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明,
“乾性・湿性降下物中のダイオキシン類年間降下量と残留組成”, *環境化学*, **8**(1) 23-31 (1998)
- 15)Jones,K.C., Duarte-Davidson,R., “Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage”, *Organohalogen compounds*, **33**, 155-159 (1997)
- 16)Fiedler,H., Lau,C., Cooper,K., Andersson,R.,
Hjelt,M., Rappe,C., Bonner,M., Howell,F.,
“PCDD/PCDF in the atmosphere of southern Mississippi, USA”, *Organohalogen compounds*, **33**, 122-127 (1997)
- 17)De Fré, R., Wevers,M.,
Van Cleuvenbergen,R., Schoeters,J.,
“Measurement of deposition of dioxins in Flanders, Belgium”, *Organohalogen compounds*, **20**, 9-14 (1994)
- 18)Ogura,I., “Flux and characteristics of atmospheric PCDD/DF deposition in the Kanto Region”, 第2回 化学物質のリスク評価・リスク管理に関する国際ワークショップ 53-61, 1999年1月28-29日, 横浜
- 19)黒川陽一, 松枝隆彦, 大崎靖彦, 柳川正男,
“大気降下物中のダイオキシン類”, *環境化学*, **2**(4), 849-855 (1992)
- 20)Horstmann,M., Bopp,U., McLachlan,M.S.,
“Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing”, *Chemosphere*, **34**(5-7), 1245-1254 (1997)
- 21)Jones,K.C., Duarte-Davidson,R., “Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage”, *Environ.Sci.Technol.*, **31**(10), 2937-2943 (1997)
- 22)Wallenhorst,Th., Krauß,P., Hagenmaier, H.,
“PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany”, *Chemosphere*, **34**(5-7), 1369-1378 (1997)
- 23)Korhonen,M., Kiviranta,A., Ketola,R.,
“Bulk deposition of PAHs, PCBs and HCHs

- in Finland in summer seasons 1993-1996", *Toxicol. Environ. Chem.*, **66**, 37-45 (1998)
- 24) Duarte-Davidson, R., Clayton, P., Coleman, P., Davis, B.J., Halsall, C.J., Harding-Jones, P., Pettit, K., Woodfield, M.J., Jones, K.C., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin (PCDDs) and furans (PCDFs) in urban air and deposition", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1**(4), 262-270 (1994)
- 25) Murray, M.W., Andren, A.W., "Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes region", *Atmos. Environ.*, **26A**(5), 883-897 (1992)
- 26) Duinker, J.C., Bouchertall, F., "On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain", *Environ. Sci. Technol.*, **23**(1), 57-62 (1989)
- 27) Duchoslav, E., Orr, D., Clement, R., "Concentrations and TEQs of PCDD/PCDF in urban and rural precipitation", *Organohalogen compounds*, **24**, 201-204 (1995)
- 28) Leister, D.L., Baker, J.E., "Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay", *Atmos. Environ.*, **28**(8), 1499-1520 (1994)
- 29) Rawn, D.F.K., Halldorson, T.H.J., Lawson, B.D., Muir, D.C.G., "Polychlorinated biphenyls in a rural watershed in the southern prairie region of Canada", *Environ. Pollut.*, **102**, 77-90 (1998)
- 30) Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K., Namiesnik, J., "Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland", *Atmos. Environ.*, **34**, 1233-1245 (2000)
- 31) Simcik, M.F., Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Basu, I., Hites, R.A., "Temporal trends of semivolatile organic contaminants in Great Lakes precipitation", *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3), 361-367 (2000)
- 32) Offenberg, J.H., Baker, J.E., "Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: Enhanced wet deposition to near-shore Lake Michigan", *Environ. Sci. Technol.*, **31**(5), 1534-1538 (1997)
- 33) Franz, T.P., Eisenreich, S.J., "Wet deposition of polychlorinated biphenyls to Green Bay, Lake Michigan", *Chemosphere*, **26**(10), 1767-1788 (1993)
- 34) Horstmann, M., McLachlan, M.S., "Automatischer regen-sammler für PCDD/F (Automatic rain-collector for PCDD/Fs)", *Organohalogen compounds*, **22**, 369-375 (1995)
- 35) Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F., "Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds", *Atmos. Environ.*, **19**(10), 1609-1617 (1985)
- 36) Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F., "Trace organic compounds in rain - III. Particle scavenging of neutral organic compounds", *Atmos. Environ.*, **19**(10), 1619-1626 (1985)
- 37) Eitzer, B.D., Hites, R.A., "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1396-1401 (1989)
- 38) Franz, T.P., Eisenreich, S.J., "Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota", *Environ. Sci. Technol.*, **32**(12), 1771-1778 (1998)

- 39) Anderson, P., Marklund, S., Rappe, C., "Levels and profiles of PCDDs and PCDFs in environmental samples as determined in snow deposited in Northern Sweden", *Organohalogen compounds*, 8, 307-310 (1992)
- 40) Enge, E.K., Heimstad, S., Kallenborn, R., "Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in snow samples in northern Norway", *Organohalogen compounds*, 39, 435-438 (1998)
- 41) Gregor, D., Teixeira, C., Rowsell, R., "Deposition of atmospherically transported polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic", *Chemosphere*, 33(2), 227-244 (1996)
- 42) Wania, F., Hoff, J.T., Jia, C.Q., Mackay, D., "The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals", *Environ. Pollut.*, 102, 25-41 (1998)
- 43) Harrad, S.J., "Dioxins, dibenzofurans and PCBs in atmospheric aerosols", in *Atmospheric Particles*, ed. by Harrison, R.M. and Van Grieken, R., pp.233-251, John Wiley & Sons, New York (1998)
- 44) Lohmann, R., Jones, K.C., "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes", *Sci. Total Environ.*, 219, 53-81 (1998)
- 45) Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C., "A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface", *Sci. Total Environ.*, 228, 5-24 (1999)
- 46) Masclet, P., Hoyau, V., Jaffrezo, J.L., Cachier, H., "Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow", *Atmos. Environ.*, 34, 3195-3207 (2000)
- 47) Kaupp, H., McLachlan, M.S., "Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition", *Atmos. Environ.*, 33, 85-95 (1999)
- 48) Wania, F., Mackay, D., Hoff, J.T., "The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon vapors", *Environ. Sci. Technol.*, 33(1), 195-197 (1999)
- 49) Holsen, T.M., Noll, K.E., Liu, S.-P., Lee, W.-J., "Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas", *Environ. Sci. Technol.*, 25(6), 1075-1081 (1991)
- 50) Sievers, S., Reich, T., Schwörer, R., "Contents of PCDD/F in soil and atmospheric deposition in an agricultural area of an urban region (Hamburg, FRG)", *Organohalogen compounds*, 12, 275-278 (1993)
- 51) Jaffrezo, J.L., Clain, M.P., Masclet, P., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers", *Atmos. Environ.*, 28(6), 1139-1145 (1994)
- 52) Sanders, G., Jones, K.C., Hamilton-Taylor, J., "PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core", *Environ. Pollut.*, 89, 17-25 (1995)
- 53) Schröder, J., Welsch-Pausch, K., McLachlan, M.S., "Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil", *Atmos. Environ.*, 31(18), 2983-2989 (1997)
- 54) Horstmann, M., McLachlan, M.S.,

- "Sampling bulk deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans", *Atmos. Environ.*, **31**(18), 2977-2982 (1997)
- 55) Seike, N., Yoshida, M., Matsuda, M., Kawano, M., Wakimoto, T., "Seasonal concentrations and compositions of PCDDs/DFs in atmospheric environment", *Organohalogen compounds*, **33**, 169-174 (1997)
- 56) Franz, T.P., Eisenreich, S.J., Holsen, T.M., "Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan", *Environ. Sci. Technol.*, **32**(23), 3681-3688 (1998)
- 57) Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y., Holsen, T.M., "Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler", *Environ. Sci. Technol.*, **33**(3), 426-434 (1999)
- 58) Peters, A.J., Gregor, D.J., Teixeira, C.F., Jones, N.P., Spencer, C., "The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada", *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 167-179 (1995)
- 59) Gregor, D.J., Peters, A.J., Teixeira, C., Jones, N., Spencer, C., "The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada", *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 117-126 (1995)
- 60) Kirschmer, P., Mülder, W., Eynck, P., "Comparison of sample preparation and extraction procedure for the analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in deposited particulate matter and bulk deposition", *Chemosphere*, **24**(5), 575-580 (1992)
- 61) Lee, W.-J., Su, C.-C., Sheu, H.-L., Fan, Y.-C., Chao, H.-R., Fang, G.-C., "Monitoring and modeling of PCB dry deposition in urban area", *J. of Hazardous Materials*, **49**, 57-88 (1996)
- 62) Fang, G.-C., Lai, C.-C., Sheu, H.-L., Chen, M.-H., Wang, L.-C., Tsai, M.-L., Hung, M.-C., "Dry deposition of PAHs in the ambient air of central Taiwan", *Toxicol. Environ. Chem.*, **62**, 35-47 (1997)
- 63) Czuczwa, J., Katona, V., Pitts, G., Zimmerman, M., DeRoos, F., "Analysis of fog samples for PCDD and PCDF", *Chemosphere*, **18**(1-6), 847-850 (1989)
- 64) Duarte-Davidson, R., Sewart, A., Alcock, R.E., Cousins, I.T., Jones, K.C., "Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: An aid to identifying uncertainties and research needs", *Environ. Sci. Technol.*, **31**(1), 1-11 (1996)

第3章 コプラナーPCBs等の大気環境(大気、大気沈着物、雨水) 中濃度の測定値と物理化学的性質との関係

3-1 はじめに

ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシンおよびジベンゾフラン (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins / dibenzofurans, PCDD/Fs)、ポリ塩化ビフェニル (polychlorinated biphenyls, PCBs) はその毒性と広範囲におよぶ分布から、近年その関心が高まっており、その毒性、環境挙動、排出抑制手法などの研究がなされている。PCDD/Fsの発生源として、都市ごみ焼却による副生成がよく知られている¹⁾。PCBsの発生源として、過去にPCB製品として使用・放出されたものの他、PCDD/Fsと同様に都市ごみ焼却による副生成も知られている²⁻⁴⁾。

多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) は2つ以上のベンゼン環が縮合した化合物の総称であり、化石燃料の不完全燃焼によって非意図的に生成し、その難分解性や発がん性から大気汚染物質、環境汚染物質として注目されている⁵⁾。

PCBs、PCDD/Fsは難分解性であり、ガス体として、あるいは大気中のエアロゾル粒子や水中の懸濁粒子への吸着体として種々の環境媒体間を移動する^{6,7)}。放出源から放出されたPCBs、PCDD/Fsは大気、土壌、河川などに分配され、その後植物から畜産物へ、あるいは河川、海から魚へというように生物濃縮を伴いながら移動していく。この生物濃縮を伴う移動の結果、PCBs、PCDD/Fsは最終的には主に食品を経由して人に摂取されることとなる。

沈着 (deposition) とは、ガス状あるいは粒子状の大気汚染物質が地表面 (水面および植物や建築物の表面を含む) に輸送されることにより大気から除去される過程である⁸⁾。沈着はその移行プロセスの違いによって湿性沈着 (降水による除去) および乾性沈着 (湿性沈着以外による

除去) に大別できる⁹⁾。PCBsやPCDD/Fsのような有機物質においては、さらに大気中における形態の違いによって、ガス状物質の気相吸収 (dry gaseous deposition) およびガス状物質の雨水への溶け込み (wet desolution)、エアロゾル吸着体の乾性粒子沈着 (dry particle deposition) および雨水へのエアロゾル取り込み (wet particle deposition) といったプロセスに区別できる⁹⁾。

化学物質の環境媒体 (大気、水、土壌等) 間での分配挙動は、蒸気圧 (vapor pressure, *VP*)、水溶解度 (water solubility, *S*)、(土壌や底質などの) 固相への吸着係数、オクタノール-水分配係数 (octanol-water partition coefficient, *K_{ow}*)、ヘンリー定数 (Henry's law constant, *H*) などの物理化学的パラメータに影響を受ける。なおこれらパラメータの一部はそれぞれに深い相関があることが知られている。例えば、水溶解度、固相への吸着係数、オクタノール-水分配係数はそれぞれ相関があることが知られており^{10,11)}、これらはいずれも化学物質の疎水性を表わしていると考えられる。またヘンリー定数には $H=VP/S$ という関係がある。

沈着は大気からの除去プロセスであると同時に生物濃縮の経路の始まりでもある。本研究では、Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs、PAHsの大気環境 (大気、大気沈着物、雨水) 中濃度を測定し、大気環境における物質移動について検討を行った。また測定結果と化学物質の物理化学的性質との関係についても検討を行った。

3-2 実験方法

3-2-1 試料採取

大気、大気沈着物、雨水のいずれの試料も、1997年から2000年に京都大学構内 (京都市左

京区)において採取した。試料採取時期の詳細を表 3-1 に示す。

表 3-1 試料採取時期の詳細

	Year	No.	Date	Method	Note
Atmosphere	Nov. 1997	1	11/11~12	Hi-Vol	a
		2	11/14~17	Hi-Vol	a
		3	11/10~11	Hi-Vol	a
		4	11/11~12	Hi-Vol	a
		5	11/14~17	Hi-Vol	a
	Oct. 1998	1	9/28~29	Hi-Vol, Lo-Vol	
		2	9/29~10/2	Hi-Vol, Lo-Vol	
	Mar. 1999	1	3/5~8	Hi-Vol, Lo-Vol	
		2	3/8~10	Hi-Vol, Lo-Vol	
	Aug. 1999	1	8/9~12	Hi-Vol, Lo-Vol	
Bulk deposition	Jan. 2000	1	1/12~15	Hi-Vol, Lo-Vol	
	Nov. 1997	1	11/10~25	Jar	b
		2	11/10~25	Jar	b
	Oct. 1998	1	9/30~10/14	Jar	
	Mar. 1999	1	2/24~3/10	Jar	
Rainwater	Aug. 1999	1	7/30~8/17	Jar, Gauge	
	Jan. 2000	1	1/7~21	Jar, Gauge	
	Oct. 1998	1	9/30~10/14		
	Mar. 1999	1	2/24~3/10		
	Aug. 1999	1	7/30~8/17		
	Jan. 2000	1	1/7~21		
	Mar. 2000	1	2/25~3/13		

Hi-Vol : High-volume air sampler

Lo-Vol : Low-volume air sampler

Jar : Dust jar Gauge : Deposition gauge

a) No.1, 2 と 3, 4, 5 は、それぞれ京都大学構内の異なる場所で採取した。

b) No.1 と 2 は、それぞれ京都大学構内の異なる場所で採取した。

大気試料については、建物屋上にハイボリュームエアサンプラーとローボリュームエアサンプラーを設置して同時に試料を採取し、両者についてそれぞれ分析を行った（一部の試料においてはハイボリュームエアサンプラーでのみ試料採取を行った）。ハイボリュームエアサンプラーは、ガラス繊維ろ紙（GFF）1枚とポリウレタンフォーム（PUF、直径 8.5 cm、長さ 5 cm）2個を装着し、流速 700~800L/分で吸引した。ローボリュームエアサンプラーは、ガラス繊維ろ紙（GFF）1枚とポリウレタンフォーム（PUF、直径 8.5 cm、長さ 5 cm）3個を装着し、流速 50L/分で吸引した。一定期間の吸引の後、GFF と PUF について別々に分析を行った（一部の試料を除く）。

大気沈着試料は、ダストジャー（内径 45 cm、高さ 45 cm のステンレス製円筒状ジャー）およびデポジットゲージ（漏斗部は内径 30 cm、へりの高さ 14 cm のガラス製）を用いて採取を行っ

た。1997 年 11 月、1998 年 10 月、1999 年 3 月の試料は、ダストジャーを 2 週間静置し、2 週間後にジャー内にたまった液体を試料として採取し分析した。なお、沈着物のジャー内への降下後の揮発・揮散を防ぐため、ダストジャーは、あらかじめジエチレングリコールあるいは水を入れた状態で設置した。1999 年 8 月、2000 年 1 月については、試料採取法の違いによる測定値の違いを見るため、ダストジャーとデポジットゲージの両者を同一時期、同一地点に設置し試料を採取し、それぞれについて分析を行った。なおダストジャーと同様に、デポジットゲージの沈着物蓄積用ガラスびんにもあらかじめジエチレングリコールを入れた状態で設置した。

雨水試料は、デポジットゲージ（柴田科学器械工業 大気降下物採取器 MODEL W-102、開口部面積 0.10 m²）および褐色ガラスびんを用いて、大気沈着物試料と同時期に採取した。なおデポジットゲージについては、降雨のみを採取するために自動雨水採取装置（柴田科学器械工業 AUTOMATIC RAIN SAMPLER MODEL W-2B）を用いた。これは、降雨の有無をセンサーにより検知し、降雨時にはデポジットゲージのふたを開け非降雨時にはふたを閉じる装置である。1999 年 8 月、2000 年 1 月の雨水試料については、雨水中の化学物質の存在形態（溶解状態、固体吸着状態）ごとに分析するため、採取後、雨水を吸引ろ過し、ろ液（溶解相として）と残渣（粒子吸着相として）とに分離しそれぞれについて分析を行った。ろ過はグラスフィルター（Whatman 製 GF-F、平均孔径 0.7 μm、内径 90 mm）1枚とメンブランフィルター（ADVANTEC 製、平均孔径 0.45 μm、内径 90 mm）1枚を重ねて用いた。

3-2-2 分析

PAHs に関しては、アメリカ環境保護局（U.S.Environmental Protection Agency）で定

義されている 16 物質を分析対象とした。分析対象の 16 物質を表 3-2 に示す。

表 3-2 本研究で検討する PAHs

Chemical	Abbreviation
Naphthalene	Nap (128)
Acenaphthylene	Acy (152)
Acenaphthene	Ace (154)
Fluorene	Flr (166)
Anthracene	Anth (178)
Phenanthrene	Phen (178)
Fluoranthene	Fln (202)
Pyrene	Pyr (202)
Benz[a]anthracene	BaA (228)
Chrysene	Chr (228)
Benzo[b]fluoranthene	BbF (252)
Benzo[k]fluoranthene	BkF (252)
Benzo[a]pyrene	BaP (252)
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP (276)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IDP (276)
Dibenz[a,h]anthracene	DBahA (278)

Value in parentheses is the molecular weight of the chemical.

抽出に関しては、固体試料（大気試料の GFF、沈着物のろ過残渣、雨水のろ過残渣）についてはトルエンでソックスレー抽出を行った。大気試料の PUF はアセトンで抽出を行った。液体試料（沈着物のろ液、雨水のろ液）についてはジクロロメタンで液液抽出を行った。前処理方法に関しては、PCDD/Fs および PCBs は JIS K0311¹²⁾に準拠した。粗抽出液に内標準物質として ¹³C₁₂ 体の PCDD/Fs、Co-PCBs、PCBs（1 塩素化～10 塩素化物）を添加し、濃縮後、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを行った。Co-PCBs および PCDD/Fs 分析用の試料については、さらに塩基性アルミナカラムクロマトグラフィーおよび活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行った。PAHs については、粗抽出液に内標準物質として ¹³C 体の PAHs を添加し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを行った。

クリーンアップ後の試料を濃縮し、HRGC/HRMS により濃度を定量した。

3-3 結果

大気、沈着、雨水の各試料中濃度をそれぞれ表 3-3～表 3-11 に示す。

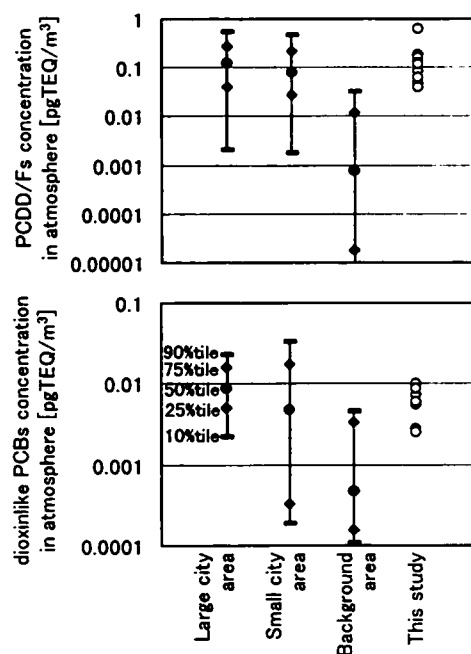


図 3-1 大気中 PCDD/Fs 濃度および Co-PCBs 濃度における本結果と報告値との比較
値の出典は ¹³⁾

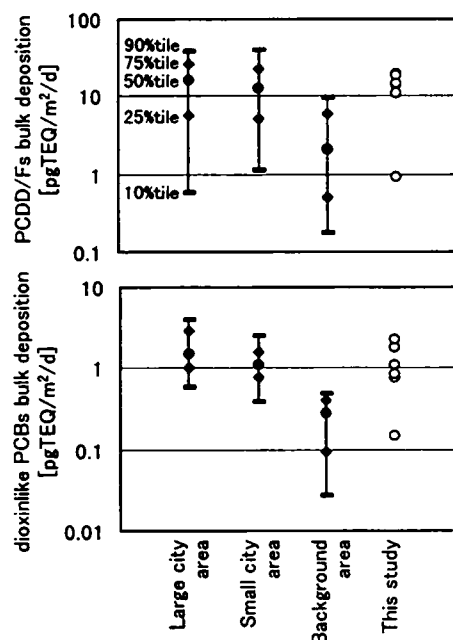


図 3-2 PCDD/Fs および Co-PCBs の沈着量における本結果と報告値との比較
値の出典は ¹³⁾

Table 3-3 Concentrations of PCBs in atmosphere

	Nov. 1997						Oct. 1998						Mar. 1999					
	No.1		No.2		No.3		No.4		No.5		No.1		No.2		No.1		No.2	
	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol
	V+P	V+P	V+P	V+P	V+P	V+P	V+P	V+P	V	P	V+P	V+P	V+P	V+P	V	P	V	P
#77	0.48	0.64	0.33	0.29	0.36	0.02	0.63	0.64	0.55	0.74	0.17	0.068	0.26	0.068	0.00032	0.000032	0.00032	0.000032
#81	—	—	—	—	—	—	0.046	0.046	0.066	0.066	0.021	0.0004	0.021	0.0004	0.021	0.0004	0.021	0.0004
#126	0.050	0.082	0.094	0.056	0.067	0.02	0.050	0.050	0.050	0.050	0.022	0.0040	0.022	0.0040	0.022	0.0040	0.022	0.0040
#169	0.005	0.005	0.064	0.005	0.005	0.005	0.016	0.016	0.013	0.013	0.0040	0.0004	0.0040	0.0004	0.0040	0.0004	0.0040	0.0004
#105	0.77	0.81	0.50	0.68	0.60	0.026	0.74	1.1	0.98	1.3	0.25	0.016	0.63	0.016	0.25	0.016	0.63	0.016
#114	0.15	0.090	0.083	0.11	0.13	0.02	0.11	0.1	0.17	0.1	0.036	0.004	0.036	0.004	0.036	0.004	0.036	0.004
#118	2.4	4.7	1.9	1.7	2.9	0.060	2.6	4.1	4.2	4.8	0.89	0.043	2.3	0.043	0.89	0.043	2.3	0.043
#123	0.051	0.062	0.11	0.071	0.045	0.02	0.17	0.1	0.15	0.1	0.063	0.004	0.063	0.004	0.063	0.004	0.063	0.004
#156	0.067	0.18	0.17	0.13	0.18	0.05	0.18	0.28	0.21	0.30	0.040	0.0098	0.040	0.0098	0.040	0.0098	0.040	0.0098
#157	0.005	0.005	0.061	0.065	0.083	0.005	0.042	0.042	0.046	0.046	0.011	0.0004	0.011	0.0004	0.011	0.0004	0.011	0.0004
#167	0.14	0.082	0.11	0.084	0.087	0.005	0.087	0.087	0.093	0.15	0.024	0.0047	0.024	0.0047	0.024	0.0047	0.024	0.0047
#189	0.005	0.055	0.13	0.053	0.058	0.005	0.046	0.046	0.024	0.024	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004
#170	0.11	0.22	0.28	0.12	0.087	0.005	0.28	0.1	0.20	0.23	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004
#180	0.39	0.51	0.49	0.45	0.39	0.005	0.80	1.9	0.66	0.85	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004	0.004	0.0004
TEQ	0.0055 *	0.0090 *	0.010 *	0.0060 *	0.0073 *	8.6E-6 *	0.0058	0.00072	0.0059	0.00084	0.0024	0.00041	0.00032	0.00041	0.00032	0.000032	0.00032	0.000032
M1CBs	9.4	2.8	8.9	5.8	1.9	0.051	1.9	25	0.43	11	0.85	0.035	16	0.035	0.85	0.035	16	0.035
D2CBs	37	26	67	48	25	0.11	52	270	13	140	16	0.15	57	0.15	16	0.15	57	0.15
T3CBs	120	150	230	150	160	0.61	260	370	71	310	63	0.17	110	0.17	63	0.17	110	0.17
T4CBs	120	410	81	77	140	2.3	170	210	130	170	36	0.33	70	0.33	36	0.33	70	0.33
P5CBs	31	46	22	23	31	0.29	28	56	45	57	11	0.31	33	0.31	11	0.31	33	0.31
H6CBs	6.8	8.7	8.7	8.4	12	0.40	12	22	15	21	3.6	0.21	8.6	0.21	3.6	0.21	8.6	0.21
H7CBs	2.4	2.6	2.9	1.9	2.4	ND	3.9	1.8	3.3	5.3	0.78	0.13	0.97	0.13	0.78	0.13	0.97	0.13
O8CBs	0.24	0.34	0.46	0.10	0.23	0.025	0.58	0.5	0.5	0.63	0.097	0.034	0.5	0.097	0.097	0.034	0.5	0.097
N9CBs	0.060	0.093	0.20	0.10	0.072	ND	0.11	0.5	0.088	0.5	0.02	0.02	0.5	0.02	0.02	0.02	0.5	0.02
D10CB	0.042	0.039	0.17	ND	0.024	0.014	0.05	0.5	0.05	0.5	0.02	0.02	0.5	0.02	0.02	0.02	0.5	0.02
Σ PCBs	330	650	420	310	370	3.8	530	950	280	710	130	1.4	300	1.4	130	1.4	300	1.4

Hi-Vol : High-volume air sampler

V : Vapor phase

P : Particle phase

Unit : pg/m3

TEF : WHO-TEF (1997)

*) Not included #81 for TEQ calculation

Lo-Vol : Low-volume air sampler

V+P : Sum of vapor phase and particle phase

Table 3-3 Concentrations of PCBs in atmosphere (continued)

	Mar. 1999				Aug. 1999				Jan. 2000			
	No.2		No.1		No.1		No.1		No.1		No.1	
	Hi-Vol	P	Hi-Vol	P	Hi-Vol	P	Hi-Vol	P	Hi-Vol	P	Hi-Vol	P
	V		V		V		V		V		V	
#77	0.17	0.0064	1.4	0.0097	1.3	<0.1	0.40	<0.02	0.43	<0.02	0.43	0.021
#81	0.026	<0.004	0.092	<0.004	0.15	<0.1	0.023	<0.02	0.036	<0.02	0.036	<0.02
#126	0.018	0.0054	0.072	<0.004	0.3	<0.1	0.058	<0.02	0.045	<0.02	0.045	<0.02
#169	<0.004	0.0061	0.018	<0.004	<0.3	<0.1	<0.04	<0.02	<0.06	<0.02	<0.06	<0.02
#105	0.24	0.023	3.5	0.011	3.2	<0.1	0.67	0.021	0.66	0.030	0.66	0.030
#114	0.046	<0.004	0.27	<0.004	0.22	<0.1	0.10	<0.02	0.082	<0.02	0.082	<0.02
#118	0.80	0.048	7.9	0.023	8.8	<0.1	1.6	0.029	1.8	0.12	1.8	0.12
#123	0.023	<0.004	0.17	0.0048	0.59	<0.1	0.045	<0.02	0.041	<0.02	0.041	<0.02
#156	0.040	0.020	0.33	0.0076	0.38	<0.1	0.076	0.020	0.085	<0.02	0.085	<0.02
#157	0.012	0.0043	0.082	<0.004	0.13	<0.1	0.025	<0.02	0.023	<0.02	0.023	<0.02
#167	0.027	0.005	0.17	<0.004	0.17	<0.1	0.042	<0.02	0.037	<0.02	0.037	<0.02
#189	<0.004	<0.004	0.017	<0.004	<0.3	<0.1	<0.04	<0.02	<0.06	<0.02	<0.06	<0.02
#170	<0.004	<0.004	0.25	0.0081	0.35	<0.1	0.056	0.032	0.099	0.039	0.099	0.039
#180	<0.004	<0.004	0.78	0.016	1.3	<0.1	0.11	0.045	0.27	0.069	0.27	0.069
TEQ	0.0020	0.00062	0.0090	8.7E-6	0.0018	ND	0.0062	0.000015	0.0049	0.000017	0.0049	0.000017
M1CBs	2.2	0.054	0.68	0.041	15	<0.5	1.1	<0.1	21	0.61	21	0.61
D2CBs	34	0.21	25	0.35	210	<0.5	32	0.10	100	1.8	100	1.8
T3CBs	110	0.20	130	0.61	490	5.2	190	0.20	230	5.7	230	5.7
T4CBs	47	0.49	190	0.57	350	5.6	100	0.22	100	4.3	100	4.3
P5CBs	10	0.37	93	0.24	120	1.0	22	0.19	27	1.4	27	1.4
H6CBs	3.2	0.26	28	0.14	35	<0.5	5.2	0.23	8.7	0.94	8.7	0.94
H7CBs	0.65	0.16	4.3	0.028	3.8	<0.5	0.92	0.18	1.7	0.29	1.7	0.29
O8CBs	0.051	0.026	0.55	<0.02	0.55	<0.5	0.16	0.14	0.13	<0.1	0.13	<0.1
N9CBs	<0.02	<0.02	0.14	<0.02	<1.5	<0.5	<0.2	<0.1	<0.3	<0.1	<0.3	<0.1
D10CB	<0.02	<0.02	0.065	<0.02	<1.5	<0.5	<0.2	<0.1	<0.3	<0.1	<0.3	<0.1
Σ PCBs	210	1.8	470	2.0	1200	12	350	1.3	490	15	490	15

Hi-Vol : High-volume air sampler
V : Vapor phase
Unit : pg/m³
*) Not included #81 for TEQ calculation

Lo-Vol : Low-volume air sampler
V+P : Sum of vapor phase and particle phase
TEF : WHO-TEF (1997)

Table 3-4 Concentrations of PCDD/Fs in atmosphere

	Nov. 1997				Oct. 1998				Mar. 1999			
	No.1		No.2		No.1		No.2		No.1		No.2	
	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P	Hi-Vol V+P	Lo-Vol V+P
1368-TeCDD	—	—	—	—	0.23	0.31	0.31	0.25	0.13	0.013	0.13	0.013
1379-TeCDD	—	—	—	—	0.10	0.17	0.13	0.11	0.062	0.0076	0.062	0.0076
2378-TeCDD	0.0090	0.0066	0.013	0.0073	0.0027	<0.01	0.0031	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
12378-PeCDD	0.024	0.029	0.092	0.023	0.0088	<0.01	0.0097	0.013	0.0032	0.0049	0.0032	0.0049
123478-HxCDD	0.021	0.028	0.15	0.019	0.016	<0.02	0.013	<0.02	<0.005	0.0081	<0.005	0.0081
123678-HxCDD	0.033	0.055	0.27	0.032	0.031	0.038	0.024	0.026	<0.005	0.014	<0.005	0.014
123789-HxCDD	0.027	0.040	0.21	0.023	0.020	0.047	0.017	<0.02	<0.005	0.011	<0.005	0.011
1234678-HpCDD	0.20	0.39	1.9	0.18	0.38	0.47	0.24	0.25	<0.005	0.10	<0.005	0.10
OCDD	0.47	0.89	3.1	0.44	1.1	1.3	0.68	0.73	<0.01	0.26	<0.01	0.26
1368-TeCDF	—	—	—	—	0.043	0.049	0.047	0.033	0.036	0.0023	0.036	0.0023
1278-TeCDF	—	—	—	—	0.032	0.071	0.042	0.046	0.027	0.0035	0.027	0.0035
2378-PeCDF	0.077	0.067	0.11	0.062	0.020	0.054	0.026	0.023	0.017	0.0043	0.017	0.0043
12378-PeCDF	0.10	0.15	0.29	0.098	0.055	0.10	0.050	0.040	0.020	0.014	0.020	0.014
23478-PeCDF	0.090	0.12	0.34	0.082	0.056	0.071	0.046	0.039	0.014	0.020	0.014	0.020
123478-HxCDF	0.10	0.16	0.57	0.085	0.052	0.093	0.061	0.053	0.008	0.035	0.008	0.035
123678-HxCDF	0.11	0.17	0.62	0.098	0.051	0.14	0.070	0.079	0.0068	0.033	0.0068	0.033
123789-HxCDF	0.010	0.014	0.058	0.010	0.016	0.024	0.0080	<0.02	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
234678-HxCDF	0.16	0.25	1.1	0.15	0.40	0.36	0.16	0.16	<0.005	0.050	<0.005	0.050
1234678-HpCDF	0.41	0.71	3.0	0.38	0.83	0.97	0.43	0.44	<0.005	0.14	<0.005	0.14
1234789-HpCDF	0.070	0.12	0.54	0.078	0.057	0.28	0.12	0.11	<0.005	0.031	<0.005	0.031
OCDF	0.36	0.54	2.7	0.37	1.7	1.6	0.80	0.67	<0.01	0.14	<0.01	0.14
TEQ	0.14	0.19	0.65	0.13	0.13	0.13	0.084	0.077	0.014	0.034	0.014	0.034
TeCDDs	0.70	1.1	1.1	0.76	0.44	0.72	0.57	0.49	0.29	0.038	0.29	0.038
PeCDDs	0.56	0.77	1.7	0.57	0.24	0.45	0.27	0.26	0.11	0.092	0.11	0.092
HxCDDs	0.54	0.91	3.6	0.53	0.40	0.59	0.35	0.36	0.032	0.21	0.032	0.21
HpCDDs	0.41	0.83	3.9	0.38	0.74	0.95	0.48	0.48	<0.005	0.21	<0.005	0.21
OCDD	0.47	0.89	3.1	0.44	1.1	1.3	0.68	0.73	<0.01	0.26	<0.01	0.26
TeCDFs	2.5	2.8	3.5	2.3	1.2	1.7	1.2	0.93	0.84	0.11	0.84	0.11
PeCDFs	1.5	2.0	4.2	1.4	1.1	1.2	0.89	0.75	0.35	0.23	0.35	0.23
HxCDFs	1.0	1.7	6.0	0.94	1.5	1.5	0.88	0.74	0.082	0.34	0.082	0.34
HpCDFs	0.73	1.3	5.5	0.70	2.1	2.2	1.0	0.90	0.0091	0.29	0.0091	0.29
OCDF	0.36	0.54	2.7	0.37	1.7	1.6	0.80	0.67	<0.01	0.14	<0.01	0.14
Σ PCDD/Fs	8.8	13	35	8.4	11	12	7.2	6.3	1.7	1.9	1.7	1.9

Hi-Vol : High-volume air sampler
V : Vapor phase
Unit : pg/m³

Lo-Vol : Low-volume air sampler
V+P : Sum of vapor phase and particle phase
TEF : WHO-TEF (1997)

Table 3-4 Concentrations of PCDD/Fs in atmosphere (continued)

	Mar. 1999			Aug. 1999			Jan. 2000		
	No.1			No.1			No.1		
	Lo-Vol	V	P	Lo-Vol	V	P	Lo-Vol	V	P
1368-TeCDD	0.18	0.016	0.014	0.21	0.039	0.039	0.18	0.011	0.18
1379-TeCDD	0.080	<0.01	0.073	0.10	0.0026	0.015	0.092	0.0082	0.093
2378-TeCDD	<0.01	<0.01	<0.002	0.0014	<0.001	<0.01	0.0029	<0.001	<0.01
12378-PeCDD	<0.01	<0.01	0.0028	0.0051	<0.001	<0.01	0.0049	0.011	<0.01
123478-HxCDD	<0.02	<0.02	<0.005	0.0043	0.0023	<0.02	<0.004	0.023	0.026
123678-HxCDD	<0.02	<0.02	<0.005	0.0082	0.0037	<0.02	<0.004	0.044	0.048
123789-HxCDD	<0.02	<0.02	<0.005	0.0059	0.0035	<0.02	<0.004	0.031	0.032
1234678-HpCDD	0.039	0.074	<0.005	0.031	0.063	0.076	0.0025	0.29	0.33
OCDD	0.11	0.18	<0.01	0.017	0.34	0.33	0.0080	0.56	0.67
1368-TeCDF	0.046	<0.01	0.028	0.036	<0.001	<0.01	—	—	—
1278-TeCDF	0.031	<0.01	0.028	0.031	<0.001	<0.01	—	—	—
2378-TeCDF	0.020	<0.01	0.016	0.018	<0.001	<0.01	0.030	0.0055	<0.01
12378-PeCDF	0.021	<0.01	0.017	0.027	0.0021	<0.01	0.043	0.033	0.027
23478-PeCDF	0.015	0.017	0.0078	0.023	0.0028	<0.01	0.016	0.051	0.014
123478-HxCDF	<0.02	<0.02	<0.005	0.026	0.0068	<0.02	0.0088	0.10	<0.06
123678-HxCDF	<0.02	<0.02	<0.005	0.027	0.0079	<0.02	0.0074	0.095	0.092
123789-HxCDF	<0.02	<0.02	<0.005	0.0027	<0.002	<0.02	<0.004	0.0088	<0.02
234678-HxCDF	0.024	0.040	<0.005	0.042	0.024	0.029	0.0039	0.16	0.16
1234678-HpCDF	0.049	0.087	<0.005	0.086	0.072	0.086	0.0063	0.54	0.62
1234789-HpCDF	<0.02	0.022	<0.005	0.012	0.022	0.021	<0.004	0.089	0.10
OCDF	0.11	0.095	<0.01	0.019	0.16	0.16	<0.01	0.44	0.54
TEQ	0.014	0.014	0.0092	0.034	0.0079	0.0048	0.023	0.094	0.079
TeCDDs	0.38	0.026	0.34	0.45	0.0091	0.054	0.43	0.041	0.023
PeCDDs	0.12	0.059	0.098	0.15	0.013	0.021	0.22	0.22	0.16
HxCDDs	0.079	0.14	0.021	0.14	0.047	0.064	0.041	0.65	0.64
HpCDDs	0.075	0.14	<0.005	0.071	0.13	0.14	0.0077	0.55	0.65
OCDD	0.11	0.18	<0.01	0.017	0.34	0.33	0.008	0.56	0.67
TeCDFs	1.0	0.077	0.74	0.92	0.017	0.043	1.3	0.14	1.2
PeCDFs	0.38	0.15	0.30	0.52	0.038	0.051	0.64	0.49	0.40
HxCDFs	0.15	0.22	0.053	0.33	0.10	0.13	0.10	1.0	0.99
HpCDFs	0.10	0.18	0.0088	0.18	0.17	0.19	0.014	0.93	1.1
OCDF	0.11	0.095	<0.01	0.019	0.16	0.16	<0.01	0.44	0.54
Σ PCDD/Fs	2.5	1.3	1.6	2.8	1.0	1.2	2.8	5.0	5.2

Hi-Vol : High-volume air sampler

Lo-Vol : Low-volume air sampler

V : Vapor phase

V+P : Sum of vapor phase and particle phase

P : Particle phase

TEF : WHO-TEF (1997)

Unit : pg/m³

Table 3-5 Concentrations of PAHs in atmosphere

	Oct. 1998			Mar. 1999			Aug. 1999			Jan. 2000		
	No.1	No.2	Hi-Vol	V	Hi-Vol	P	V	Hi-Vol	P	V	Lo-Vol	P
	Hi-Vol	V+P										
Naphthalene	59	22		11	2.3		0.27	0.087	0.061	8.8		0.61
Acenaphthylene	5.6	2.1		1.4	<0.05		0.025	0.0031	<0.01	2.7		<0.05
Acenaphthene	6.4	3.6		5.3	<0.05		0.039	0.0041	<0.01	4.8		<0.05
Fluorene	10	11		9.2	0.16		0.15	0.014	0.018	13		0.091
Anthracene	0.46	0.12		0.54	0.038		0.054	0.0043	0.013	2.0		0.062
Phenanthrene	15	16		16	0.093		1.3	0.034	0.096	18		0.10
Fluoranthene	5.2	4.2		2.6	0.28		2.7	0.036	0.10	3.2		0.053
Pyrene	4.0	3.2		2.5	0.29		2.3	0.037	0.099	3.4		0.074
Benz[a]anthracene	0.17	0.15		0.12	0.23		0.074	0.021	0.14	0.082		0.069
Chrysene	0.45 *a)	0.36 *a)		0.36 *a)	0.48 *a)		0.33	0.091	0.36	0.40		0.16
Benzol[b]fluoranthene	0.29	0.20		0.014	0.45		0.036	0.094	0.36	<0.15		0.29
Benzol[k]fluoranthene *b)	0.18	0.095		<0.01	0.26		0.0082	0.030	0.20	<0.15		0.12
Benzol[a]pyrene	0.19	0.13		<0.01	0.24		0.0018	0.028	0.20	<0.15		0.058
Benzol[g,h,i]perylene	0.46	0.22		<0.01	0.54		0.0018	0.065	0.49	<0.15		0.38
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.15	0.10		<0.01	0.88		ND	0.067	0.48	<0.15		0.21
Dibenz[a,h]anthracene *c)	<0.01	<0.01		<0.01	0.059		ND	ND	0.056	<0.15		<0.05

*a) As the sum of chrysene and triphenylene

*b) As the sum of benzo[k]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene

*c) As the sum of dibenz[a,h]anthracene and dibenz[a,c]anthracene

Hi-Vol : High-volume air sampler

V : Vapor phase

P : Particle phase

V+P : Sum of vapor phase and particle phase

Unit : ng/m³

Lo-Vol : Low-volume air sampler

V : Vapor phase

P : Particle phase

V+P : Sum of vapor phase and particle phase

Unit : ng/m³

表 3-6 Bulk deposition of PCBs

	Nov. 1997		Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000	
	No.1 Jar	No.2 Jar	No.1 Jar	No.1 Jar	No.1 Jar	No.1 Gauge	No.1 Jar	No.1 Gauge
#77	26	12	24	56	96	57	42	36
#81	—	—	<4	4.7	9.2	5	1.7	2.2
#126	7.3	1.3	18	9.3	21	9.2	7.4	8.2
#169	<0.05	<0.05	<4	<4	7.4	<4	3.4	4.4
#105	33	19	32	240	230	210	92	91
#114	0.69	1.3	9.3	42	16	20	8.3	7.2
#118	130	76	93	830	400	420	180	170
#123	8.3	3.8	<4	<4	27	10	5.1	4.5
#156	19	15	12	53	44	69	27	28
#157	14	6.1	<4	14	18	21	7.3	9.3
#167	1.3	2.6	7.4	20	13	17	9.6	9.2
#189	<0.05	<0.05	9.9	<4	7.7	<4	5.6	7.9
#170	<0.05	<0.05	13	<4	24	35	48	42
#180	<0.05	<0.05	20	<4	55	110	100	63
TEQ	0.77 *)	0.15 *)	1.8	1.1	2.3	1.0	0.83	0.92
M1CBs	130	74	100	110	65	180	150	150
D2CBs	250	300	470	1500	660	1700	960	780
T3CBs	610	530	590	2800	990	2500	2000	1500
T4CBs	2000	810	850	6100	2500	3500	2100	1800
P5CBs	750	410	680	8200	2900	3500	1300	1300
H6CBs	390	260	330	2600	1500	2100	980	800
H7CBs	ND	ND	150	490	190	190	420	280
O8CBs	ND	ND	23	76	40	61	140	79
N9CBs	ND	ND	23	24	<20	<20	25	59
D10CB	ND	ND	<20	31	<20	26	18	47
Σ PCBs	4100	2400	3200	22000	8800	14000	8100	6800

Jar : Dust jar G : Deposit gauge
Unit : pg/m2/d TEF : WHO-TEF (1997)
*) Not included #81 for TEQ calculation

表 3-7 Bulk deposition of PCDD/Fs

	Nov. 1997		Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000	
	No.1 Jar	No.2 Jar	No.1 Jar	No.1 Jar	No.1 Jar	No.1 Gauge	No.1 Jar	No.1 Gauge
1368-TeCDD	—	—	2.7	39	28	96	22	16
1379-TeCDD	—	—	1.6	22	17	35	13	9.7
2378-TeCDD	0.63	0.47	<0.1	0.86	0.64	1.1	0.96	1.7
12378-PeCDD	2.6	2.0	<0.1	3.1	2.7	2.3	3.2	3.9
123478-HxCDD	2.4	2.1	0.29	3.2	3.7	2.6	6.0	7.8
123678-HxCDD	3.9	3.6	0.51	6.1	7.5	8.7	12	16
123789-HxCDD	3.3	3.2	<0.2	5.1	5.8	6.2	9.0	11
1234678-HpCDD	35	29	3.8	46	67	81	85	180
OCDD	100	90	13	160	200	300	170	550
1368-TeCDF	—	—	<0.1	3.9	—	—	—	—
1278-TeCDF	—	—	—	5.9	—	—	—	—
2378-TeCDF	4.3	2.7	0.25	5.3	4.6	3.3	8.2	5.1
12378-PeCDF	6.6	5.1	0.72	8.5	9.8	9.8	9.4	13
23478-PeCDF	7.8	5.5	0.63	8.5	12	12	10	16
123478-HxCDF	8.6	6.6	0.85	9.5	15	17	12	22
123678-HxCDF	11	8.2	0.68	12	17	21	14	28
123789-HxCDF	1.1	0.82	0.21	1.2	1.7	2.8	1.2	3.1
234678-HxCDF	23	19	1.9	16	30	44	20	45
1234678-HpCDF	47	38	4.6	43	87	130	61	140
1234789-HpCDF	8.6	5.9	1.1	7.4	15	24	8.7	25
OCDF	47	32	7.7	47	80	160	40	110
TEQ	14	11	0.92	15	20	23	19	32
TeCDDs	59	35	4.4	84	71	150	58	48
PeCDDs	51	39	2.5	83	75	56	110	75
HxCDDs	63	55	5.0	100	100	110	190	190
HpCDDs	70	55	7.2	94	130	170	150	350
OCDD	100	90	13	160	200	300	170	550
TeCDFs	120	74	8.1	150	160	89	130	210
PeCDFs	98	70	8.8	120	160	160	150	250
HxCDFs	100	78	10	110	170	230	140	280
HpCDFs	86	66	10	82	160	260	100	250
OCDF	47	32	7.7	47	80	160	40	110
Σ PCDD/Fs	790	590	77	1000	1300	1700	1200	2300

Jar : Dust jar
Unit : pg/m²/d

G : Deposit gauge
TEF : WHO-TEF (1997)

表 3-8 Bulk deposition of PAHs

	Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000	
	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1
	Jar	Jar	Jar	Gauge	Jar	Gauge
Naphthalene	270	490	130	340	240	530
Acenaphthylene	11	50	10	18	43	<20
Acenaphthene	8.8	32	7.7	19	23	<20
Fluorene	21	92	38	77	130	230
Anthracene	<5	13	8.2	7.0	30	64
Phenanthrene	48	290	140	200	390	340
Fluoranthene	40	360	120	130	260	240
Pyrene	41	200	84	110	150	230
Benz[a]anthracene	13	31	21	19	33	23
Chrysene	15 *a)	150 *a)	110	140	120	130
Benzo[b]fluoranthene	5.8	88	69	83	50	50
Benzo[k]fluoranthene *b)	<5	61	24	25	22	38
Benzo[a]pyrene	<5	45	20	24	37	21
Benzo[g,h,i]perylene	<5	110	56	78	64	53
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	<5	30	48	66	49	46
Dibenz[a,h]anthracene *c)	<5	<5	11	19	<6	<20

*a) As the sum of chrysene and triphenylene

*b) As the sum of benzo[k]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene

*c) As the sum of dibenz[a,h]anthracene and dibenz[a,c]anthracene

Unit : ng/m²/d

表 3-9 Concentrations of PCBs in rain

	Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000		Mar. 2000	
	D+P	D+P	D	P	D	P	D	P
Rainwater volume [L]	3.7	2.5	13.4	13.4	4.62	4.62	3.91	3.91
#77	<4	<4	<4	7.7	10	2.4	5.2	25
#81	<4	<4	<4	<4	<1	<1	<1	<1
#126	<4	<4	<4	<4	1.9	<1	<1	4.6
#169	<4	<4	<4	<4	<1	<1	<1	<1
#105	7.3	8.1	4.7	11	52	22	14	17
#114	<4	<4	<4	<4	4.0	1.2	<1	6.3
#118	24	23	6.9	14	130	55	47	64
#123	<4	<4	<4	<4	2.6	1.0	1.8	6.5
#156	<4	<4	<4	<4	35	22	5.4	<1
#157	<4	<4	<4	<4	7.9	4.7	<1	<1
#167	<4	<4	<4	<4	11	6.5	2.1	2.9
#189	<4	<4	<4	<4	3.1	1.7	<1	<1
#170	<4	4.6	<4	<4	29	20	7.3	7.4
#180	<4	12	<4	<4	50	28	11	18
TEQ	0.0031	0.0031	0.0012	0.0033	0.23	0.022	0.0095	0.47
M1CBs	<20	<20	<20	<20	48	19	27	<5
D2CBs	130	240	70	180	540	110	150	230
T3CBs	230	330	160	200	720	180	490	1000
T4CBs	350	240	230	170	720	210	900	1700
P5CBs	250	160	65	73	770	350	480	710
H6CBs	130	88	<20	29	750	380	220	390
H7CBs	<20	37	<20	<20	190	100	48	85
O8CBs	<20	<20	<20	<20	31	10	<5	7.2
N9CBs	<20	<20	<20	<20	6.5	<5	<5	<5
D10CB	<20	<20	<20	<20	<5	<5	<5	<5
Σ PCBs	1100	1100	530	650	3800	1400	2300	4100

D : Dissolved phase
Unit : pg/LP : Particle phase D+P : Sum of dissolved phase and particle phase
TEF : WHO-TEF (1997)

表 3-10 Concentrations of PCDD/Fs in rain

	Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000		Mar. 2000	
	D+P	D+P	D	P	D	P	D	P
Rainwater volume [L]	3.7	2.5	13.4	13.4	4.62	4.62	3.91	3.91
1368-TeCDD	11	3.2	0.84	1.1	2.9	1.3	1.5	2.6
1379-TeCDD	4.5	1.4	0.37	0.64	1.5	1.0	0.87	1.4
2378-TeCDD	0.15	<0.2	<0.1	<0.1	0.41	0.19	<0.1	0.19
12378-PeCDD	1.1	0.32	<0.1	0.16	0.59	0.35	0.46	0.25
123478-HxCDD	1.6	0.50	<0.2	0.21	0.84	0.59	0.29	0.33
123678-HxCDD	3.2	1.0	<0.2	0.44	1.5	1.1	0.62	0.72
123789-HxCDD	2.3	0.87	<0.2	0.32	1.1	0.87	0.42	0.47
1234678-HpCDD	33	8.4	<0.2	3.6	11	6.2	3.8	6.1
OCDD	120	33	0.93	14	48	19	21	53
1368-TeCDF	0.69	0.33	—	—	—	—	—	—
1278-TeCDF	—	0.50	—	—	—	—	0.37	0.85
2378-TeCDF	1.2	0.54	<0.1	0.16	3.3	0.60	0.27	1.2
12378-PeCDF	2.0	1.1	<0.1	0.45	1.9	1.0	0.63	1.1
23478-PeCDF	3.1	1.2	<0.1	0.58	2.0	1.0	0.62	0.89
123478-HxCDF	3.1	1.8	<0.2	0.87	3.1	1.5	0.89	1.3
123678-HxCDF	4.1	1.8	<0.2	0.76	3.0	1.7	0.92	1.3
123789-HxCDF	0.51	<0.4	<0.2	<0.2	0.39	0.35	<0.2	0.23
234678-HxCDF	10	3.2	<0.2	1.5	4.7	2.5	1.2	2.0
1234678-HpCDF	30	8.2	0.25	4.8	15	8.1	3.9	5.1
1234789-HpCDF	5.9	2.1	<0.2	1.1	2.5	1.6	0.62	0.92
OCDF	47	11	<0.5	6.5	13	7.5	4.3	6.3
TEQ	6.2	2.1	0.0026	1.0	4.2	2.2	1.3	1.8
TeCDDs	25	7.3	1.3	2.6	8.8	4.0	4.1	5.7
PeCDDs	25	8.2	0.56	3.2	12	6.5	3.4	5.0
HxCDDs	45	12	0.37	5.4	19	12	6.4	8.0
HpCDDs	66	16	0.34	6.9	21	12	7.4	12
OCDD	120	33	0.93	14	48	19	21	53
TeCDFs	37	14	1.1	4.0	28	9.4	7.3	11
PeCDFs	41	18	0.95	6.9	29	14	8.6	12
HxCDFs	47	20	0.69	9.2	32	18	8.3	13
HpCDFs	61	17	0.59	10	28	15	7.1	9.7
OCDF	47	11	<0.5	6.5	13	7.5	4.3	6.3
Σ PCDD/Fs	510	160	6.9	69	240	120	78	140

D : Dissolved phase
Unit : pg/L

P : Particle phase D+P : Sum of dissolved phase and particle phase
TEF : WHO-TEF (1997)

表 3-11 Concentrations of PAHs in rain

Rainwater volume [L]	Oct. 1998	Mar. 1999	Aug. 1999		Jan. 2000		Mar. 2000	
	D+P	D+P	D	P	D	P	D	P
	3.7	2.5	13.4	13.4	4.62	4.62	3.91	3.91
Naphthalene	86	300	27	29	100	48	75	62
Acenaphthylene	<5	7.5	1.1	0.69	<3	<3	6.7	<3
Acenaphthene	<5	<5	1.6	0.79	<3	<3	13	13
Fluorene	5.6	22	3.9	3.7	110	12	16	17
Anthracene	<5	5.1	0.044	0.77	23	<3	6.3	10
Phenanthrene	5.7	58	7.2	11	69	7.9	37	13
Fluoranthene	<5	52	3.1	5.0	40	4.7	21	14
Pyrene	<5	30	1.5	4.5	38	4.6	14	17
Benz[a]anthracene	<5	11	0.20	1.2	4.5	<3	<3	<3
Chrysene	<5 *a)	19 *a)	0.67	4.6	20	3.8	11	12
Benzo[b]fluoranthene	<5	16	ND	4.2	8.5	3.0	4.6	7.5
Benzo[k]fluoranthene *b)	<5	6.2	ND	1.6	4.4	3.1	<3	<3
Benzo[a]pyrene	<5	12	ND	1.4	3.4	<3	<3	4.9
Benzo[g,h,i]perylene	<5	25	ND	3.9	8.3	<3	4.4	7.7
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	<5	18	ND	3.0	8.4	<3	<3	3.3
Dibenz[a,h]anthracene *c)	<5	<5	ND	1.2	<3	<3	<3	<3

*a) As the sum of chrysene and triphenylene

*b) As the sum of benzo[k]fluoranthene and benzo[j]fluoranthene

*c) As the sum of dibenz[a,h]anthracene and dibenz[a,c]anthracene

D : Dissolved phase

P : Particle phase

D+P : Sum of dissolved phase and particle phase

Unit : pg/L

TEF : WHO-TEF (1997)

Co-PCBs および PCDD/Fs の大気中濃度の結果を環境庁の「ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果」¹³⁾と比較すると(図 3-1)、本測定値は大都市および中小都市の中央値付近に分布している。沈着量の結果についても同様に環境庁¹³⁾と比較すると(図 3-2)、一部の値を除いて、本測定値は大都市および中小都市の中央値付近に分布している。

1998 年 10 月の PCDD/Fs 沈着量は 0.92 pgTEQ /m²/d と、他の測定値と比べ 1 桁近く低い値となっている。この測定値を詳細に見ると、PCDD/Fs では全ての異性体、同族体で全体的に低い値となっており、また PCBs および Co-PCBs はこのような低い傾向は見られない。1998 年 10 月の沈着量の測定値が PCDD/Fs のみ低い理由については不明である。

雨水に関して、清家ら¹⁴⁾は 1995~1996 年に愛媛大学(松山市)において採取した雨水中 PCDD/Fs 濃度として、0.42~8.2 pgI-TEQ/L という値を報告している。PCDD/Fs の本測定値は彼らの値に近い。

3-4 考察

3-4-1 ダストジャーとデポジットゲージの測定値の比較

乾性沈着量はその沈着する表面の物理的、化学的性状に依存するため、その定量値は試料採取方法により変化する。よって沈着量の測定方法としては、検討対象の実環境(土壌、植物、水面等)と同一の効率を持つ沈着表面を用いることが理想的であるが、その実現は困難である。PCDD/Fs の沈着量測定に関して、円筒状のダストジャーやデポジットゲージ方式(ろうと+捕集びん)が使われることが多い^{15,16)}。これらは bulk deposition と呼ばれる。PCDD/Fs に関して、デポジットゲージでは乾性粒子沈着(dry particle deposition)のうちエアロゾル粒子の重力沈降によるもの、および湿性沈着(wet deposition)を捕捉し、気相吸収(dry gaseous deposition)やエアロゾル粒子の拡散吸着によるものはほとんど捕捉しないことが知られている¹⁵⁾。ダストジャーとデポジットゲージはその形態が異なるため、沈着量の測定値が異なること

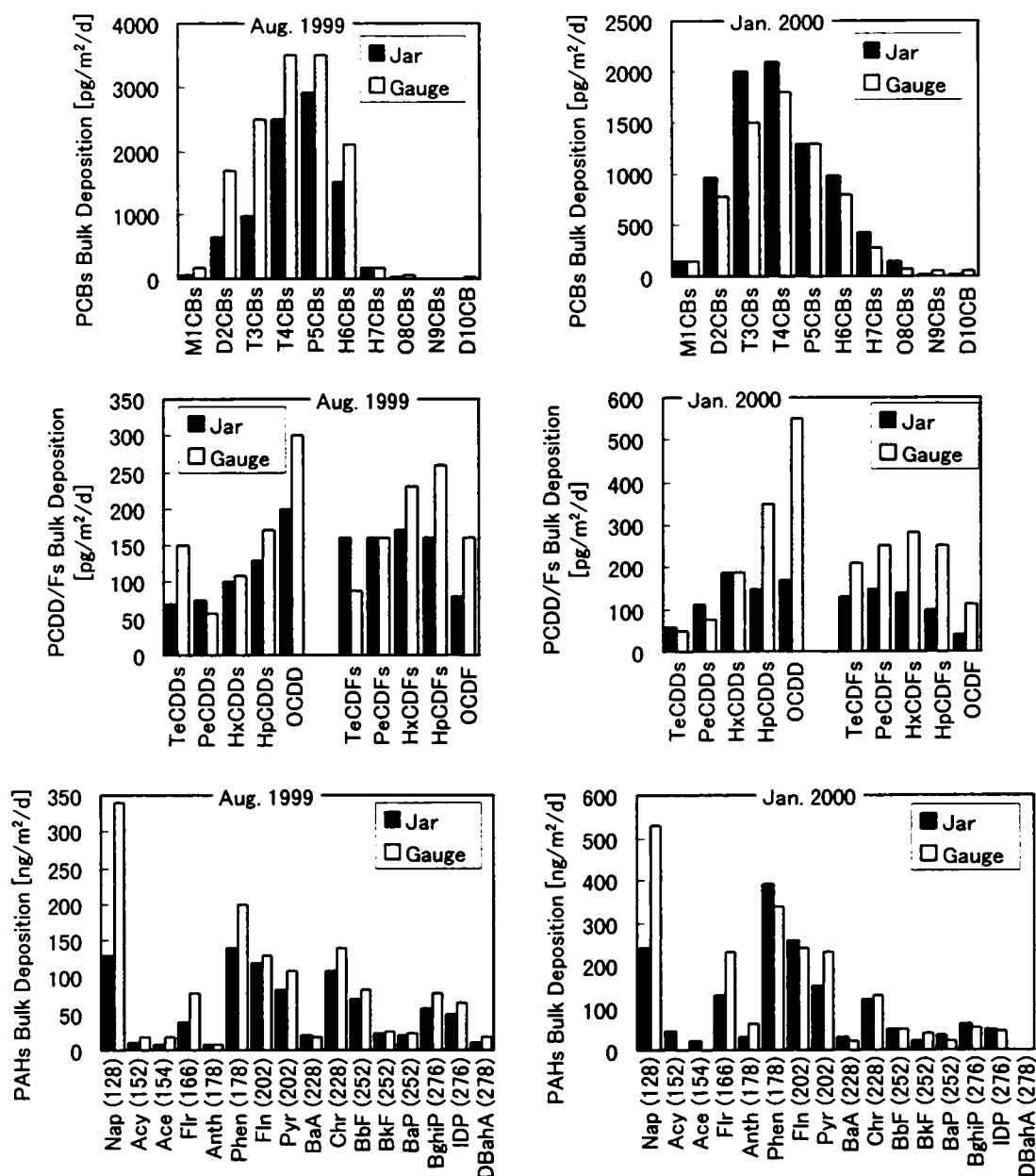


図 3-3 PCBs、PCDD/Fs、PAHs のダストジャーとデポジットゲージによる沈着量の測定値の比較

が考えられる。松村ら¹⁷⁾はいくつかの沈着物採取装置を用い PCDD/Fs の沈着量を測定し、採取装置による違いについて報告している。

1999 年 8 月および 2000 年 1 月の沈着量測定値に関して、ダストジャーとデポジットゲージの測定値の比較を図 3-3 に示す。PCDD/Fs、PCBs、PAHs ともややデポジットゲージの測定値が大きくなる傾向が見えるが両者の値はおおむね一致していると言える。

3-4-2 ハイボリュームエアサンプラーとローボリュームエアサンプラーの測定値の比較

大気中濃度の測定値に関して、ハイボリュームエアサンプラー（以下 Hi-Vol と略記）の測定値とローボリュームエアサンプラー（以下 Lo-Vol と略記）の測定値を比較する。PCBs、PCDD/Fs、PAHs に関して、大気中気相濃度の Hi-Vol と Lo-Vol の測定値の比較を図 3-4 に、大気中粒子相濃度の Hi-Vol と Lo-Vol の測定値の比較を図 3-5 に示す。

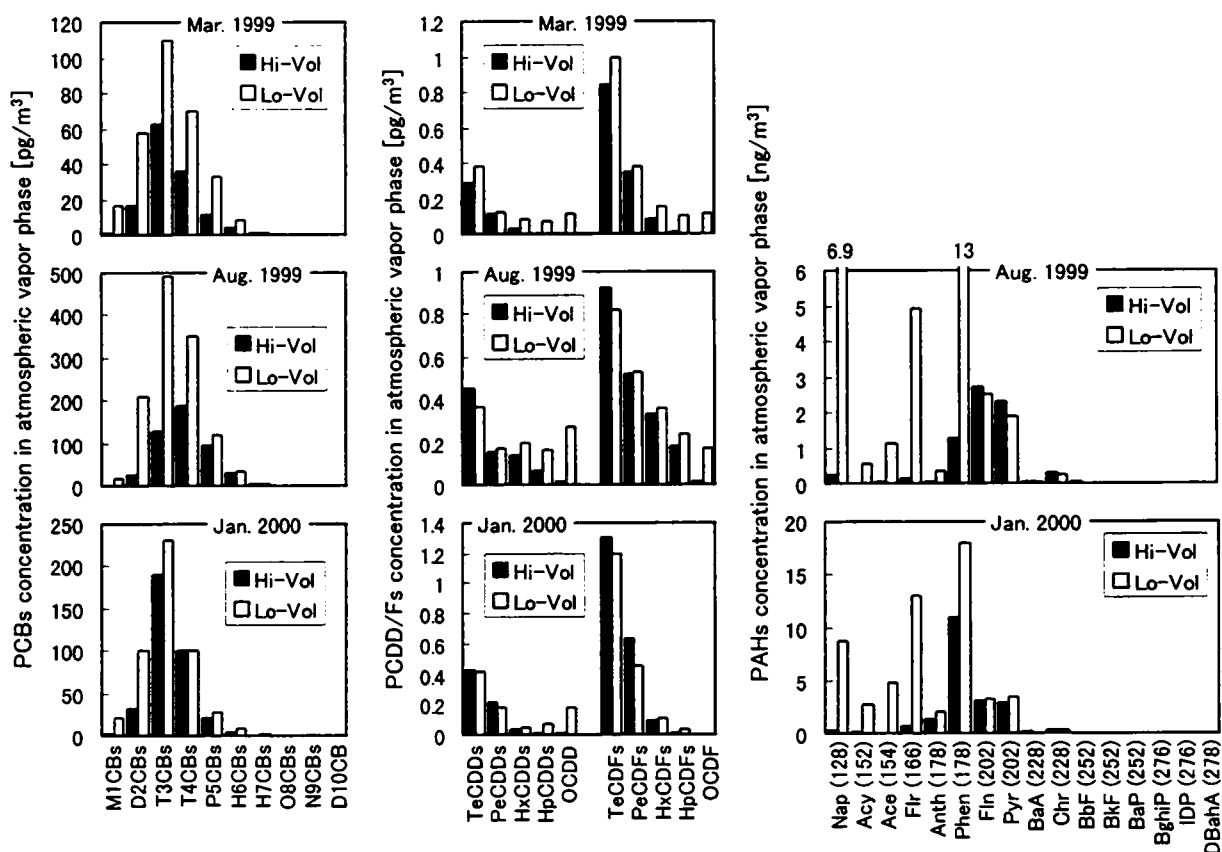


図 3-4 大気中気相濃度のハイボリュームエアサンプラーによる測定値とローボリュームエアサンプラーによる測定値の比較

Hi-Vol: High-volume air sampler

Lo-Vol: Low-volume air sampler

PCDD/Fs に関して、気相では高塩素化物で Lo-Vol の値が高くなる傾向が見られるが、異性体分布は Hi-Vol と Lo-Vol の両者でおおむねよく一致している。粒子相では値は Hi-Vol と Lo-Vol でよく一致している。

一方 PCBs に関しては、気相で Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向、および粒子相では Lo-Vol の値が Hi-Vol の 5～20 倍にもなる傾向が見られた。また同族体ごとにみると、気相、粒子相とも低塩素化物で Hi-Vol と Lo-Vol の差がより大きい。

PAHs に関して、図 3-4、図 3-5 は PAHs 分子を分子量の順に並べて表示している。図 3-4 を見ると、気相では分子量 200 付近を境に傾向が異なり、分子量 202 未満の物質では PCBs と同様

に Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向が見られ、分子量 202 以上のものでは Hi-Vol と Lo-Vol でおおむねよく一致していた。粒子相では分子量の小さい naphthalene、fluorene、anthracene で Lo-Vol の値が Hi-Vol の 5～20 倍となり、分子量 202 以上の物質では Hi-Vol が Lo-Vol より大きい分布はおおむね似ている、という傾向が見られた。

このように PCBs および一部の PAHs で測定値に差が見られたが、これについては、Hi-Vol は Lo-Vol と比べ大量の空気を高速で吸引するため、揮発性の高い物質では、空気の吸引に伴い、エアロゾル粒子に吸着していた物質が粒子から再揮発して PUF 相へ移動、あるいは PUF に捕捉された物質が PUF から再揮発して流出したこ

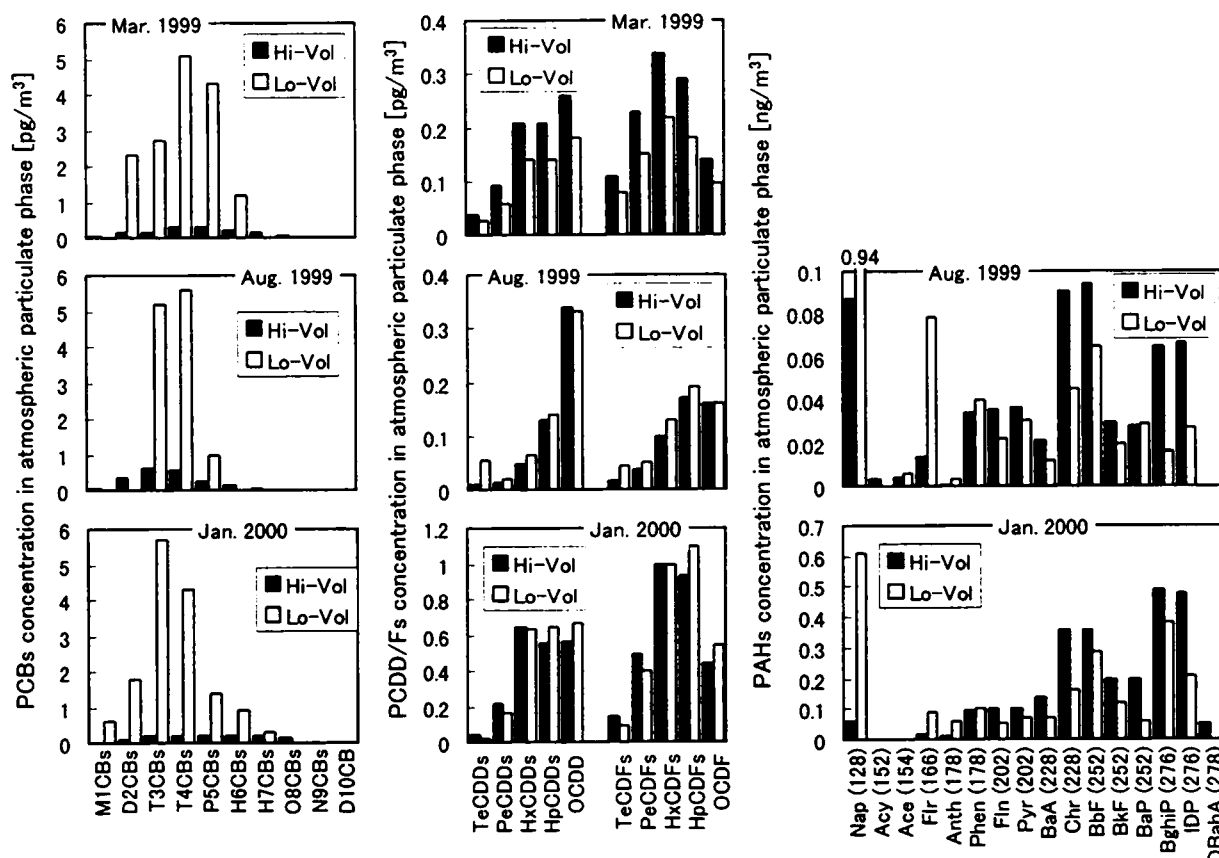


図 3-5 大気中粒子相濃度のハイボリュームエアサンプラーによる測定値とローボリュームエアサンプラーによる測定値の比較

Hi-Vol: High-volume air sampler

Lo-Vol: Low-volume air sampler

とによると推定される。

3-4-3 scavenging ratio

3-4-3-1 定義

大気汚染物質の雨水中濃度と大気中濃度の関係に関して、scavenging ratio（あるいは washout ratio）が次式で定義される¹⁸⁾。

$$W = C_{R,T} / C_{A,T} \quad \cdots(1)$$

ここで、 W は overall scavenging ratio（単位は無次元）、 $C_{R,T}$ は雨水中濃度（単位は pg/m^3 ）、 $C_{A,T}$ は大気中濃度（単位は pg/m^3 ）である。雨水への大気汚染物質の取り込みに関して気相物質の溶解込み（wet desolution）とエアロゾル取り込み（wet particle deposition）を考慮するため、 W はさらに次式のように記述される。

$$W = W_V (1 - \phi) + W_P (\phi) \quad \cdots(2)$$

ここで ϕ は大気中における粒子相の割合（単位は無次元）である。 W_V 、 W_P はそれぞれ vapor scavenging ratio および particle scavenging ratio（単位は無次元）であり、以下で定義される。

$$W_V = C_{R,D} / C_{A,V} \quad \cdots(3)$$

$$W_P = C_{R,P} / C_{A,P} \quad \cdots(4)$$

$C_{R,D}$ 、 $C_{R,P}$ はそれぞれ雨水中の溶解相濃度および粒子相濃度、 $C_{A,V}$ 、 $C_{A,P}$ はそれぞれ大気中の気相および粒子相濃度である（単位はいずれも pg/m^3 ）。 W_V は大気中気相物質の雨水への溶け込みの度合いを表わす指標と考えられ、大気気相と雨水溶解相との分配平衡からヘンリー定数 H を用いて検討（ $W_V = RT/H$ ）されることもあ

る¹⁸⁾。 W_P はエアロゾルの雨水への取り込みの度合いを表わす指標と考えられ、気象条件やエアロゾルの粒子径によって大きく変化することが知られており、また金属元素で $10^5 \sim 10^6$ 、半揮発性有機汚染物質で $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ といった範囲になることが知られている¹⁸⁾。

1999年8月および2000年1月の雨水および大気中濃度の結果について W_P および W_V を求めた。なお大気中濃度については、Hi-VolとLo-Volの両者を用いたものについてそれぞれ求めた。

3-4-3-2 particle scavenging ratio

PCBs、PCDD/Fs、PAHsの W_P を表3-12に示す。

PCDD/Fsに関して、1999年8月では41,000～290,000、2000年1月では14,000～170,000という値となった。PCDD/Fsの W_P に関して、KoesterとHites¹⁹⁾はアメリカIndianapolisおよびBloomingtonにおける測定値から、同族体ごとの W_P として13,000～100,000という値を報告している。本結果は彼らの値に近い。

PCBsに関しては、大気中粒子相濃度がHi-Vol

表 3-12 Particle scavenging ratio of PCBs, PCDD/Fs, and PAHs

	Aug. 1999		Jan. 2000	
	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol
M1CBs				31,000
D2CBs	510,000		1,100,000	61,000
T3CBs	330,000	38,000	900,000	32,000
T4CBs	300,000	30,000	950,000	49,000
P5CBs	300,000	73,000	1,800,000	250,000
H6CBs	210,000		1,700,000	400,000
H7CBs			560,000	340,000
O8CBs			71,000	
N9CBs				
D10CB				
TeCDDs	290,000	48,000	98,000	170,000
PeCDDs	250,000	150,000	30,000	41,000
HxCDDs	110,000	84,000	18,000	19,000
HpCDDs	53,000	49,000	22,000	18,000
OCDD	41,000	42,000	34,000	28,000
TeCDFs	240,000	93,000	67,000	99,000
PeCDFs	180,000	140,000	29,000	35,000
HxCDFs	92,000	71,000	18,000	18,000
HpCDFs	59,000	53,000	16,000	14,000
OCDF	41,000	41,000	17,000	14,000
Aaphthalene	330,000	31,000	790,000	79,000
Acenaphthylene	220,000			
Acenaphthene	190,000	140,000		
Fluorene	260,000	47,000	670,000	130,000
Anthracene	1,800,000	230,000		
Phenanthrene	320,000	280,000	82,000	79,000
Fluoranthene	140,000	230,000	47,000	89,000
Pyrene	120,000	150,000	46,000	62,000
Benz[a]anthracene	57,000	100,000		
Chrysene	51,000	100,000	11,000	24,000
Benzo[b]fluoranthene	45,000	65,000	8,300	10,000
Benzo[k]fluoranthene	53,000	80,000	16,000	26,000
Benzo[a]pyrene	50,000	48,000		
Benzo[g,h,i]perylene	60,000	240,000		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	45,000	110,000		
Dibenz[a,h]anthracene				

Hi-Vol: 大気中濃度としてハイボリウムエアサンプラーの値を使用した場合

Lo-Vol: 大気中濃度としてローボリウムエアサンプラーの値を使用した場合

表 3-13 Vapor scavenging ratio of PCBs, PCDD/Fs and PAHs

	Aug. 1999		Jan. 2000		α
	Hi-Vol	Lo-Vol	Hi-Vol	Lo-Vol	
MTCBs			44,000	2,300	33-58
D2CBs	2,800	330	17,000	5,400	42-150
T3CBs	1,200	330	3,800	3,100	27-100
T4CBs	1,200	660	7,200	7,200	52-1400
P5CBs	700	540	35,000	29,000	16-180
H6CBs			140,000	86,000	29-210
H7CBs			230,000	110,000	460
O8CBs			190,000	240,000	65
N9CBs					30
D10CB					120
TeCDDs	2,900	3,500	20,000	21,000	660-3,500
PeCDDs	3,700	3,300	55,000	67,000	9,300
HxCDDs	2,600	1,900	460,000	400,000	2,300
HpCDDs	4,800	2,100	2,700,000	300,000	1,900
OCDD	55,000	3,400	6,000,000	270,000	3,600
TeCDFs	1,200	1,300	22,000	23,000	1,700
PeCDFs	1,800	1,800	45,000	64,000	4,900
HxCDFs	2,100	1,900	320,000	290,000	1,700-3,300
HpCDFs	3,300	2,500	200,000	760,000	1,700
OCDF					13,000
Aaphthalene	100,000	3,900	320,000	11,000	58
Acenaphthylene	44,000	2,000			300
Acenaphthene	41,000	1,400			200
Fluorene	26,000	800	150,000	8,500	320
Anthracene	820	120	16,000	12,000	630
Phenanthrene	5,500	550	6,300	3,800	770
Fluoranthene	1,100	1,240	13,000	13,000	2,400
Pyrene	650	790	13,000	11,000	2,700
Benz[a]anthracene	2,700	3,400	45,000	55,000	4,300
Chrysene	2,000	2,700	53,000	50,000	38,000
Benzo[b]fluoranthene					700-46,000
Benzo[k]fluoranthene					155,000
Benzo[a]pyrene					54,000
Benzo[g,h,i]perylene					33,000
Indeno[1,2,3-cd]pyrene					85,000
Dibenz[a,h]anthracene					330,000

Hi-Vol: 大気中濃度としてハイボリュームエアサンプラーの値を使用した場合

Lo-Vol: 大気中濃度としてローボリュームエアサンプラーの値を使用した場合

α : $\alpha = RT/H$ の関係から算出した値

H : ヘンリー定数 ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$) H の値は表 3-14 のものを使用

R : 気体定数 ($=8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T : 温度 ($=298.15 \text{ K}$)

と Lo-Vol で大きく異なるため、 W_P の値も大気中濃度として Hi-Vol と Lo-Vol とを使った場合で異なった。2~7 塩素化の PCBs に関して、大気中濃度として Lo-Vol の値を用いると 30,000~400,000 という PCDD/Fs に近い値となるが、Hi-Vol の値を用いると 210,000~1,700,000 と PCDD/Fs の値より 1 桁高い値となる。

PAHs に関しては、分子量 202 以上の物質では、1999 年 8 月では 45,000~240,000、2000 年 1 月では 8,300~89,000 という値となった。一方

分子量 202 未満の物質では、PCBs 同様大気中濃度として Hi-Vol と Lo-Vol を使った場合で W_P は異なり、大気中濃度として Lo-Vol の値を用いると 31,000~280,000 と分子量 202 以上の PAHs や PCDD/Fs に近い値となるが、Hi-Vol の値を用いると 82,000~1,800,000 と分子量 202 以上の PAHs や PCDD/Fs の値より 1 桁高い値となった。

Franz と Eisenreich²⁰⁾ は、アメリカ Minnesota における大気、雨水、降雪中の PCBs および

PAHs 濃度を測定し、雨と雪のこれらの物質の取り込みの差について検討している。彼らは PCBs および PAHs の雨水による W_p として、3,900～150,000 (値はおおむね 10,000～100,000 の範囲) という値を報告している。また Dickhut と Gustafson²¹⁾ は、アメリカ Haven Beach における大気および雨水中 PAHs 濃度を測定し、PAHs の W_p について季節変動の傾向を報告している。彼らの W_p の報告値は秋季、冬季で 5,000～50,000 程度、春季、夏季で 10,000～300,000 程度となっている。これらの値は、本結果における大気中濃度として Lo-Vol を用いた場合の値に近い。

3-4-3-3 vapor scavenging ratio

PCBs、PCDD/Fs、PAHs の W_v を表 3-13 に示す。

PCDD/Fs に関して、1999 年 8 月では 1,200～55,000 となった。一方 2000 年 1 月では 20,000～6,000,000 と、1999 年 8 月と比べて 1～2 桁高い値となった。Koester と Hites¹⁹⁾ は、PCDD/Fs 同族体の W_v として 7,900～3,200,000 という値を報告している。彼らの値は 2001 年 1 月の値に近い。 W_v については PCBs、PCDD/Fs、PAHs とともに 1999 年 8 月の値が 2000 年 1 月のものより約 1 桁小さくなったが、この理由は不明である。表 3-13 には H から求めた W_v の理論値 α ($=RT/H$) も示してある。なおこの値は H として 25℃における値を用いた $T=298.15\text{ K}$ として算出したものである。理論値と実測値の比較については、1999 年 8 月の値と 2000 年 1 月の値が大きく異なることもあり、明確な傾向は読み取れない。

W_v の実測値と α の比較に関する既存研究として、Ligocki ら²²⁾ は、PAHs に関する W_v の実測値は 25℃における H の値を用いて求めた α の 3～6 倍であったが、大気温度における H を用いて求めた α と比較すると W_v は α の 1/3～2 倍と

なったと報告している。Dickhut と Gustafson²¹⁾ は、PAHs の W_v の実測値は、大気温度における H を用いた α と比較すると、1 桁程度の変動はあるものの同程度となったと報告している。Poster と Baker^{23,24)} は、PCBs および PAHs の雨水溶解相濃度の実測値は H による理論値 (大気温度における H を用いた値) の 10～300 倍程度となり、このように見かけ上「過剰な溶解相濃度」となった理由に関して、ろ過操作の際にろ別されない微小粒子の影響について検討している。Franz と Eisenreich²⁰⁾ は、 W_v/α (大気温度における H を用いた値) の幾何平均は PCBs で 0.5、PAHs で 0.14 であったと報告している。

W_v の H による理論値 ($\alpha=RT/H$) は、大気と純水の分配平衡に基づいている。しかし実際の雨水は純水ではなく、雨水中に含まれる溶解性あるいはコロイド状の有機物質による見かけの溶解度上昇も考えられる。また雨水「溶解相」の測定値についても雨水のろ過方法等の実験手法による影響を受ける。さらに H の値やその温度依存性についても不確実性が多い。このようなことから、本結果における W_v の実測値と α の比較についてはさらなる検討が必要だろう。

3-4-4 沈着量の比較:wet deposition と bulk deposition

ダストジャーやデポジットゲージは、その上面が常に開口しているという構造から、雨水と、降下してきたばいじんの両者を採取すると考えられる。ここでは、大気から地表面への沈着フラックスとして、雨水中濃度を以下の式により湿性沈着量に換算し、ダストジャーおよびデポジットゲージによる沈着量と比較する。

湿性沈着量[pg/m²/d]

$$= \text{雨水中濃度[pg/L]} \times \text{雨水採取量[L]} \\ \div \text{雨水採取装置開口部面積[0.10m}^2] \\ \div \text{試料採取期間[d]} \quad \cdots(5)$$

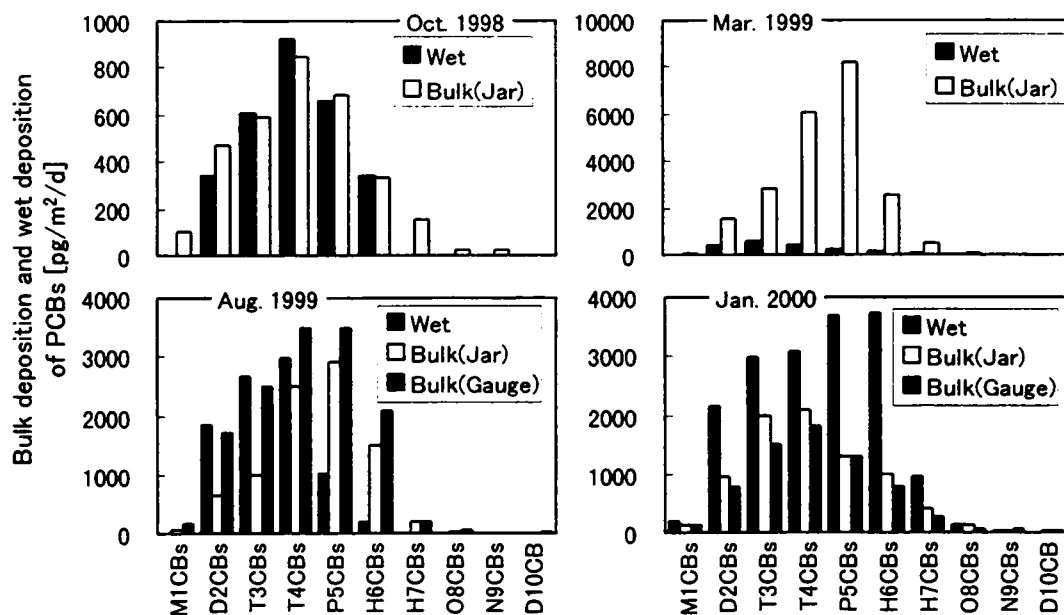


図 3-6 PCBs の沈着量(bulk deposition)と湿性沈着量の比較

Wet : Wet deposition (calculated from rain concentration)

Bulk(Jar) : Bulk deposition obtained from dust jar method

Bulk(Gauge) : Bulk deposition obtained from deposit gauge method

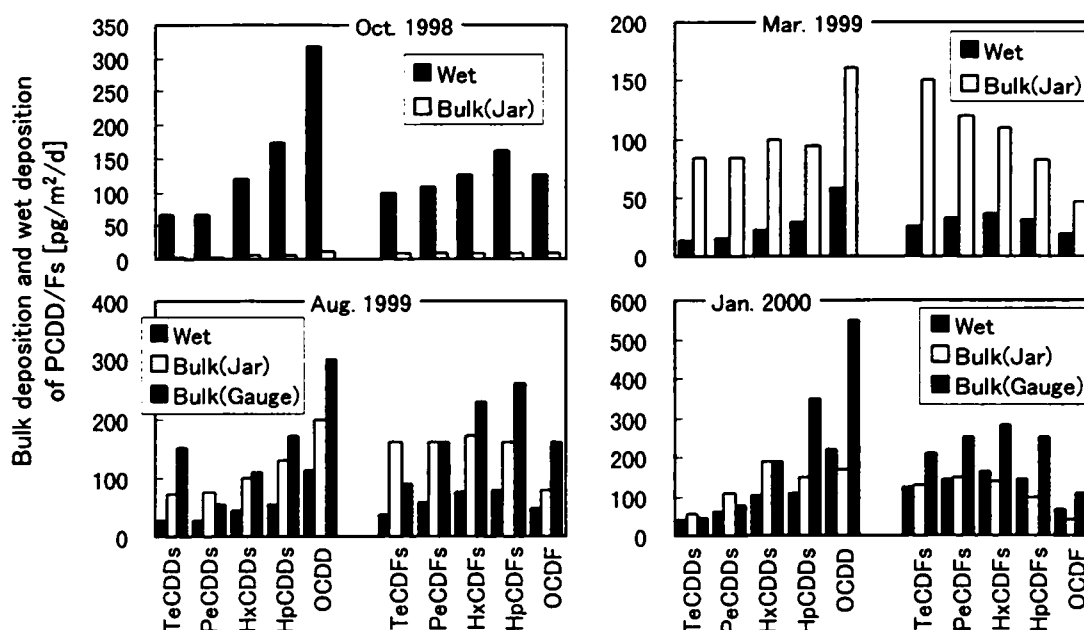


図 3-7 PCDD/Fs の沈着量(bulk deposition)と湿性沈着量の比較

Wet : Wet deposition (calculated from rain concentration)

Bulk(Jar) : Bulk deposition obtained from dust jar method

Bulk(Gauge) : Bulk deposition obtained from deposit gauge method

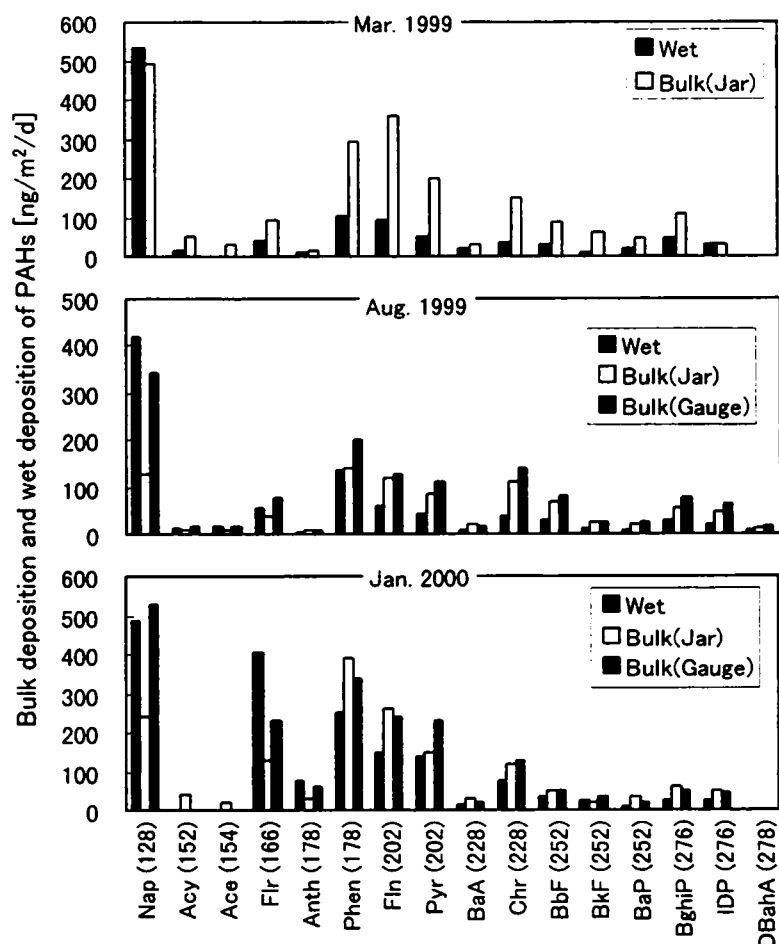


図 3-8 PAHs の沈着量(bulk deposition)と湿性沈着量の比較

Wet : Wet deposition (calculated from rain concentration)

Bulk(Jar) : Bulk deposition obtained from dust jar method

Bulk(Gauge) : Bulk deposition obtained from deposit gauge method

ダストジャーおよびデポジットゲージで測定された沈着量（以下 bulk deposition と略記）と雨水中濃度から求めた湿性沈着量（以下 wet deposition と略記）の比較のグラフを図 3-6～3-8 に示す。

PCDD/Fs では（図 3-7）、1999 年 3 月および同年 8 月の値では全ての同族体で bulk deposition が wet deposition を上回っていた。また 2000 年 1 月の値では、デポジットゲージによる沈着量は wet deposition を上回っていた。PCBs では（図 3-6）、1999 年 3 月の値を除いて bulk deposition が wet deposition と同程度あるいはそれ以下となっていた。PAHs では（図

3-8）、分子量 202 以上の物質および phenanthrene では bulk deposition が wet deposition を上回っており、それ以外の物質では bulk deposition が wet deposition と同程度あるいはそれ以下となっていた。

PCBs および一部の PAHs では bulk deposition が wet deposition よりも小さい傾向が見られるが、これは、湿性沈着量とエアロゾルの乾性沈着量の和が湿性沈着量を下回るという、一見矛盾した結果となってしまう。この矛盾の説明として、沈着後の変化（分解や再揮発）が考えられるが、詳細は本測定結果だけでは不明である。

3-4-5 各種測定値の傾向と化学物質の物理化学的性質

前節までにおいて、大気中濃度に関する Hi-Vol と Lo-Vol の測定値の違いや、wet deposition と bulk deposition との関係を示してきた。PCDD/Fs、PCBs、PAHs でそれぞれ挙動が異なっていたが、これらの物質はその挙動から大きく分けて2つのグループに大別できる。

(グループ 1) 大気中濃度に関して Hi-Vol と Lo-Vol で測定値に差が見られるもの、および沈着量に関して wet deposition が bulk deposition と同等かそれ以上になるもの

: 6 塩素化以下の PCBs、

分子量 202 未満の PAHs

(グループ 2) Hi-Vol と Lo-Vol で測定値に差が見られないもの、および wet deposition が bulk deposition より小さくなるもの

: PCDD/Fs、

分子量 202 以上の PAHs

7 塩素化以上の PCBs については、測定値が定量下限値以下であった値が多いため明確なグループ分けは困難であるが、H₇CBs の大気中気相濃度の Hi-Vol と Lo-Vol の値の差が小さいことからこれらの高塩素化 PCBs はグループ 2 に属すると予想される。

これらの差が生じる要因について検討する。Hi-Vol と Lo-Vol の測定値の差に関しては、エアロゾル粒子やポリウレタンフォームといった固体表面との化学物質の相互作用の度合いが影響を与えると考えられる。また沈着後の再揮発についても同様に、雨水やエアロゾル粒子との化学物質の相互作用の度合いが影響を与えると考えられる。ここから、測定値の差に関して、固体や水との相互作用といった化学物質の物理化学的性質、特に揮発性に関する性質の考慮の重要性が示唆される。

化学物質の揮発性とその物理化学的性質の関係に関して、渡辺²⁵⁾は 14 種類の農業に関して、

水-大気間の分配比および揮発速度がヘンリー定数 (H) と、土壌-大気間の分配比が H/K_{oc} (ここで K_{oc} は土壌への吸着係数) と、ガラス表面からの揮発速度が蒸気圧 (VP) や H/K_{oc} と、それぞれ相関があったことを報告している。また Thomas²⁶⁾は、農業の土壌からの揮発の半減期が $(K_{oc} S)/VP$ (ここで K_{oc} は土壌への吸着係数、 S は水溶解度) と相関があることを紹介している。

PCDD/Fs、PCBs、PAHs の物理化学的パラメータに関して、値^{5,27,28)}の一覧を表 3-14 に、蒸気圧 (VP)、ヘンリー定数 (H)、オクタノール-水分配係数 (K_{ow})、 H/K_{ow} を図 3-9～図 3-12 に示す。

図 3-9 から、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa を境に、グループ 1 の物質は VP がこれより高い値、グループ 2 の物質はこれより低い値であることが読み取れる。図 3-10 から、 $1 \sim 5$ Pa $m^3 mol^{-1}$ を境に、グループ 1 の物質は H がこれより高い値、グループ 2 の物質はこれより低い値であることが読み取れる。ここでは H/K_{oc} の代わりに H/K_{ow} について検討したが、 K_{oc} は K_{ow} と相関があることが知られている¹⁰⁾。図 3-11 から、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa $m^3 mol^{-1}$ を境に、グループ 1 の物質はこれより高い値、グループ 2 の物質はこれより低い値であることが読み取れる。なお K_{ow} については(図 3-12)、各グループを分ける明確な境界が見られなかった。

このように、これらの物理化学的パラメータの値の違いによってグループ 1 と 2 に区別できる傾向が見られたことから、グループ 1 と 2 の違いは化学物質の物理化学的性質の違いによるものと推定された。

大気環境中の化学物質の濃度測定に関して、Hi-Vol は Lo-Vol と比べ多くの大気試料を採取することが可能なため定量下限値を低くすることができるという利点がある。また沈着量測定に関して、降下ばいじん採取法は動力供給を必要とせず試料採取が簡便であるという利点を持つ。

表 3-14 PCBs、PCDD/Fs、PAHs の物理化学的パラメータ

	MW	VP[Pa]	H[Pa m ³ mol ⁻¹]	S[g/m ³]	log Kow	Ref.
M ₁ CBs	188.7	0.271-2.04	42.56-75.55	1.2-5.5	4.3-4.6	27)
D ₂ CBs	223.1	0.0048-0.265	17-59.17	0.008-2	5.0-5.3	27)
T ₃ CBs	257.5	0.0136-0.143	24.29-92.21	0.015-0.4	5.5-5.9	27)
T ₄ CBs	292.0	5.88×10^{-5} -0.0054	1.72-47.59	0.001-0.1	5.48-6.31	27)
P ₅ CBs	326.4	3.04×10^{-4} -0.00927	13.98-151.4	0.004-0.02	6.0-6.5	27)
H ₆ CBs	360.9	1.98×10^{-5} - 4.8×10^{-4}	11.91-86.616	4×10^{-4} -0.002	6.7-7.3	27)
H ₇ CBs	395.3	2.73×10^{-5}	5.4	4.5×10^{-4} -0.002	6.7-7.0	27)
O ₈ CBs	429.8	2.66×10^{-5}	38.08	2×10^{-4} - 3×10^{-4}	7.1-7.4	27)
N ₉ CBs	464.2	1.96×10^{-7}	82.2	1.8×10^{-5} - 1.1×10^{-4}	7.2-8.16	27)
D ₁₀ CB	498.7	5.02×10^{-8}	20.84	1.00×10^{-8}	8.26	27)
TeCDDs	322.0	2.00×10^{-7} - 6.40×10^{-6}	0.704-3.747	1.93×10^{-6} - 5.5×10^{-4}	6.60-7.10	28)
PeCDDs	356.4	8.80×10^{-8}	0.266	1.18×10^{-4}	7.40	28)
HxCDDs	391.0	5.10×10^{-9}	1.084	4.42×10^{-6}	7.80	28)
HpCDDs	425.2	7.50×10^{-10}	1.273	2.4×10^{-6}	8.00	28)
OCDD	460.0	1.10×10^{-10}	0.684	7.4×10^{-8}	8.20	28)
TeCDFs	306.0	2.00×10^{-6}	1.461	4.19×10^{-4}	6.1	28)
PeCDFs	340.4	3.50×10^{-7}	0.505	2.36×10^{-4}	6.5	28)
HxCDFs	374.9	3.20×10^{-8} - 3.50×10^{-8}	0.741-1.454	8.25×10^{-6} - 1.77×10^{-5}	7.0	28)
HpCDFs	409.3	4.70×10^{-9} - 6.20×10^{-9}	1.425	1.35×10^{-6}	7.4	28)
OCDF	443.8	5.0×10^{-10}	0.191	1.16×10^{-6}	8.0	28)
Aaphthalene	128.2	10.4	43.01	31	3.37	28)
Acenaphthylene	152.2	0.9	8.4	16.1	4.00	28)
Acenaphthene	154.2	0.3	12.17	3.8	3.92	28)
Fluorene	166.2	0.09	7.87	1.9	4.18	28)
Anthracene	178.2	0.001	3.96	0.045	4.54	28)
Phenanthrene	178.2	0.02	3.24	1.1	4.57	28)
Fluoranthene	202.3	0.00123	1.037	0.26	5.22	28)
Pyrene	202.3	6×10^{-4}	0.92	0.132	5.18	28)
Benz[a]anthracene	228.3	2.80×10^{-5}	0.581	0.011	5.91	28)
Chrysene	228.3	5.70×10^{-7}	0.065	0.002	5.86	28)
Benzo[b]fluoranthene	252.3	5.00×10^{-7} - 6.67×10^{-5}	0.054-3.55	0.0015	5.8	28)
Benzo[k]fluoranthene	252.3	5.20×10^{-8}	0.016	0.0008	6.00	28)
Benzo[a]pyrene	252.3	7.00×10^{-7}	0.046	0.0038	6.04	28)
Benzo[ghi]perylene	276.3	1.33×10^{-8} - 6.69×10^{-7}	0.075	0.00026	6.50	28)
Indeno[123cd]pyrene	276.3	1.3×10^{-8}	0.029	6.20×10^{-3}	6.58	5)
Dibenz[ah]anthracene	278.4	3.70×10^{-10}	0.0074-0.0076	0.0006	6.75	28)

MW: Molecular weight VP: Vapor pressure H: Henry's law constant S: Water solubility
 Kow: Octanol-water partition coefficient
 25°Cにおける値

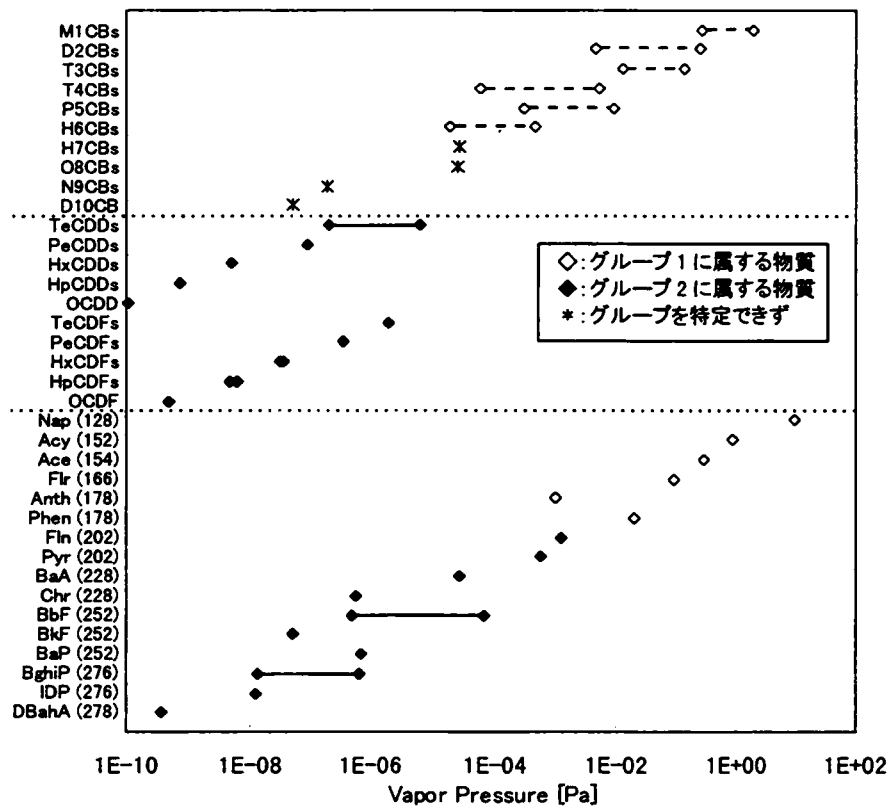


図 3-9 Vapor pressure of PCBs, PCDD/Fs and PAHs at 25°C

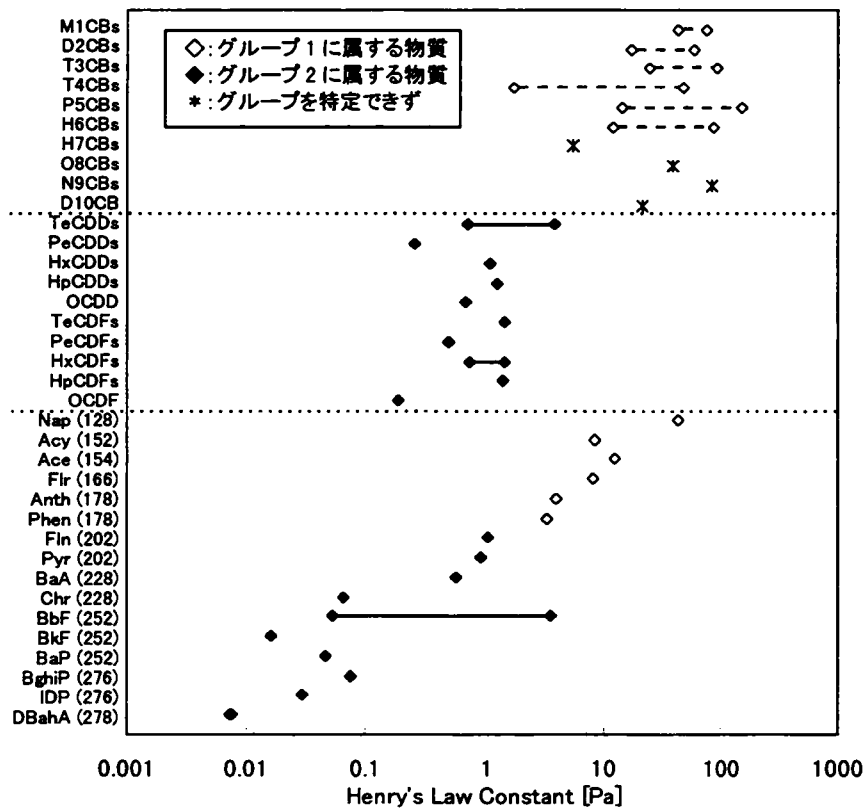


図 3-10 Henry's law constant of PCBs, PCDD/Fs and PAHs at 25°C

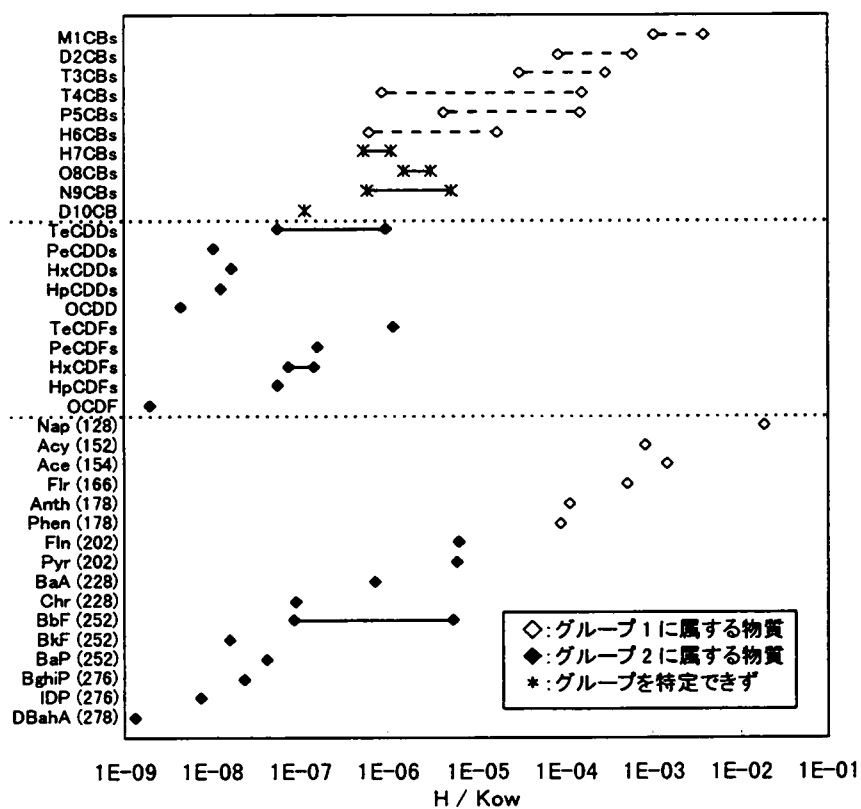


図 3-11 Value of H / K_{ow} of PCBs, PAHs and PCDD/Fs

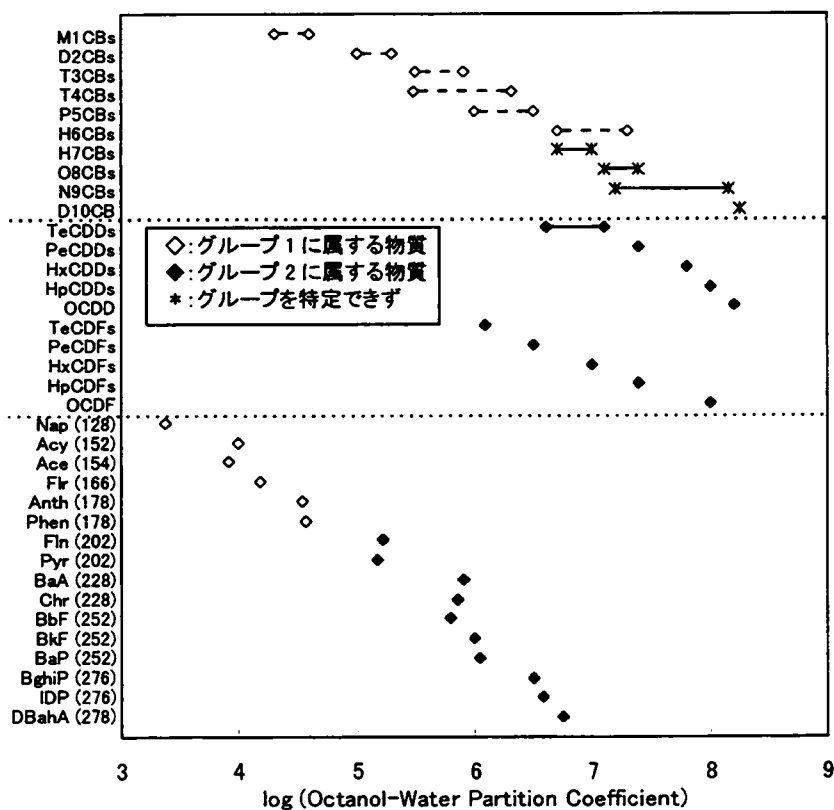


図 3-12 Octanol-water partition coefficient of PCBs, PCDD/Fs and PAHs at 25°C

このような点から大気環境中濃度測定に関しては Hi-Vol や降下ばいじん採取法が多く使用されると考えられる。PCDD/Fs についてはこれらの測定法が有効と考えられるが、PCBs についてはその物理化学的性質、特に揮発に関する性質から、PCDD/Fs と比べ測定値に不確実性が生じると推定される。よって大気環境中における PCBs の挙動を検討する際には揮発という特徴を考慮する必要がある。

3-5 まとめ

大気環境中における化学物質の移動として沈着に着目し、PCBs、PCDD/Fs、PAHs の大気環境（大気、大気沈着物、雨水）中濃度を測定し、これらの濃度の関係について検討を行った。

沈着量の測定値に関して、ダストジャーとデポジットゲージの測定値を比較したところ、ややデポジットゲージの測定値が大きくなる傾向が見えるが両者の値はおおむね一致していた。

大気中濃度の測定値に関して、ハイボリュームエアサンプラー（Hi-Vol）の測定値とローボリュームエアサンプラー（Lo-Vol）の測定値を比較した。PCDD/Fs では値は Hi-Vol と Lo-Vol でよく一致していた。PCBs では Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向、低塩素化物で Hi-Vol と Lo-Vol の差がより大きい傾向が見られた。PAHs では、分子量 200 付近を境に傾向が異なり、分子量 202 未満の物質では Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向が見られ、分子量 202 以上のものでは Hi-Vol と Lo-Vol でおおむねよく一致していた。

大気汚染物質の雨水中濃度と大気中濃度の関係に関して、大気中および雨水中濃度から scavenging ratio を算出した。particle scavenging ratio については、PCDD/Fs では 14,000～290,000、分子量 202 以上の PAHs では 8,300～240,000 であった。PCBs および分子量 202 未満の PAHs では、大気中濃度が Hi-Vol と

Lo-Vol で大きく異なるため W_p の値も大気中濃度として Hi-Vol と Lo-Vol とを使った場合で異なった。2～7 塩素化の PCBs では、Lo-Vol の値を用いると 30,000～400,000 という PCDD/Fs に近い値となったが、Hi-Vol の値を用いると 210,000～1,700,000 と PCDD/Fs の値より 1 桁高い値となった。分子量 202 未満の PAHs では、Lo-Vol の値を用いると 31,000～280,000 と分子量 202 以上の PAHs や PCDD/Fs に近い値となったが、Hi-Vol の値を用いると 82,000～1,800,000 と分子量 202 以上の PAHs や PCDD/Fs の値より 1 桁高い値となった。

vapor scavenging ratio については、気液分配平衡による理論値 $\alpha = RT/H$ と実測値を比較したが、1999 年 8 月の値と 2000 年 1 月の値が大きく異なることもあり、明確な傾向は読み取れなかった。

雨水中濃度を湿性沈着量（wet deposition）に換算し、これをダストジャーおよびデポジットゲージによる沈着量（bulk deposition）と比較した。PCDD/Fs および分子量が 202 以上の PAHs では、一部の例外があるがおおむね bulk deposition は wet deposition を上回っていた。PCBs および分子量 202 未満の PAHs では、bulk deposition が wet deposition と同程度あるいはそれ以下となっており、湿性沈着量とエアロゾルの乾性沈着量の和が湿性沈着量を下回るという、一見矛盾した結果が見られた。

これらの考察から、PCBs、PCDD/Fs、PAHs は大きく分けて「大気中濃度に関して Hi-Vol と Lo-Vol で測定値に差が見られるもの、および沈着量に関して wet deposition が bulk deposition と同等かそれ以上になるもの」という傾向があるもの（グループ 1）とないもの（グループ 2）の 2 つのグループに大別できた。蒸気圧、ヘンリー定数、オクタノール-水分配係数などの物理化学的パラメータに関して検討したところ、これらの物理化学的パラメータの値の違いによっ

てグループ 1 と 2 に区別できる傾向が見られたことから、グループ 1 と 2 の違いは化学物質の物理化学的性質の違いによるものと推定された。

第 3 章の参考文献

- 1) 平岡正勝, "廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御", 廃棄物学会誌, 1, 20-37 (1990)
- 2) Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N., Shiozaki, K., "Coplanar PCBs and PCDDs/PCDFs in municipal waste incineration", *Chemosphere*, 27, 233-240 (1993)
- 3) Boers, J.P., de Leer, E.W.B., Gramberg, L., de Koning, J., "Levels of coplanar PCBs in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples", *Organohalogen compounds*, 11, 233-236 (1993)
- 4) Schoonenboom, M.H., Tromp, P.C., Olie, K., "The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly-ash model system", *Organohalogen compounds*, 11, 277-280 (1993)
- 5) WHO, *Environmental health criteria 202: Selected non Heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*, Geneva, World Health Organization (1998)
- 6) Harrad, S.J., "Dioxins, dibenzofurans and PCBs in atmospheric aerosols", in *Atmospheric Particles*, ed. by Harrison, R.M. and Van Grieken, R., pp.233-251, John Wiley & Sons Ltd., New York (1998)
- 7) Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C., "A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface", *Sci.Total Environ.*, 228, 5-24 (1999)
- 8) 横山長之, 市川惇信 共編, 環境用語事典, 一

ム社, 東京 (1997)

- 9) 笠原三紀夫, "大気中における粒子の挙動－生成・変質・除去－", 大気汚染学会誌, 29, A93-101 (1994)
- 10) Lyman, W.J., "Octanol/water partition coefficient," in *Handbook of chemical property estimation methods*, ed. by Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., American Chemical Society, Washington, DC (1990)
- 11) Site, A.D., "The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature", *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 26(1), 157-193 (1997)
- 12) JIS K 0311 「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法」 (1999)
- 13) 環境庁, "ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について (平成 10 年度実施)", 1999 年 9 月 24 日
- 14) 清家伸康, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明, "乾性・湿性降下物中のダイオキシン類年間降下量と残留組成", 環境化学, 8, 23-31 (1998)
- 15) Horstmann, M. and McLachlan, M.S., "Sampling bulk deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans", *Atmos.Environ.*, 31, 2977-2982 (1997)
- 16) Lohmann, R., Jones, K.C., "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes", *Sci.Total Environ.*, 219, 53-81 (1998)
- 17) 松村徹, 大塚俊晶, 社本博司, 伊藤安紀, 佐才秀平, "大気降下物中のダイオキシン類捕集装置の開発", 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 66-67, 1999 年 7 月, 北九州
- 18) Bidleman, T.F., "Atmospheric processes", *Environ.Sci.Technol.*, 22, 361-367 (1988)

- 19)Koester,C.J., Hites,R.A., "Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans", *Environ.Sci.Technol.*, **26**, 1375-1382 (1992)
- 20)Franz,T.P., Eisenreich,S.J., "Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota", *Environ.Sci.Technol.*, **32**, 1771-1778 (1998)
- 21)Dickhut,R.M., Gustafson,K.E., "Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay region", *Environ.Sci.Technol.*, **29**, 1518-1525 (1995)
- 22)Ligocki,M.P., Leuenberger,C., Pankow,J.F., "Trace organic compounds in rain- II. Gas scavenging of neutral organic compounds", *Atmos.Environ.*, **19(10)**, 1609-1617 (1985)
- 23)Poster,D.L., Baker,J.E., "Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater", *Environ.Sci.Technol.*, **30**, 341-348 (1996)
- 24)Poster,D.L., Baker,J.E., "Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain", *Environ.Sci.Technol.*, **30**, 349-354 (1996)
- 25)渡辺高志, "農薬の大気中への揮発速度と物理化学的性質との関係", 日本農薬学会誌, **18(3)**, 201-209 (1993)
- 26)Thomas,R.G., "Volatilization from soil," in *Handbook of chemical property estimation methods*, ed. by Lyman,W.J., Reehl,W.F., Rosenblatt,D.H., American Chemical Society, Washington, DC (1990)
- 27)Mackay,D., Shiu,W.Y., Ma,K.C., *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Volume I*, Lewis publishers, Chelsea (1992)
- 28)Mackay,D., Shiu,W.Y., Ma,K.C., *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Volume II*, Lewis publishers, Chelsea (1992)

第 4 章 廃棄物焼却におけるコプラナーPCBs の物質フローと大気沈着フラックス

4-1 はじめに

コプラナーPCBs (Co-PCBs) の発生源としては、過去に使用・放出された製品 PCB の他、PCDD/Fs と同様に都市ごみ焼却による副生成も知られている^{1,3)}。一方、PCBs は燃焼により分解することも知られており、日本では 1988 年に鐘化高砂事業所で液状廃 PCB の高温熱分解処理が行われ、5300t が処理された⁴⁾。このように、都市ごみの焼却過程は、PCBs に関して生成と分解の両方の可能性を持つ。よって都市ごみ焼却施設からの環境中への PCBs の放出については、生成と分解の両者の大小によって決まる。このことに関し、Sakai ら^{5,6)}は京都市の都市ごみ焼却施設における物質フローを報告してきた。ここでは都市ごみ焼却施設（既設炉、最終排ガス中 PCDD/Fs 濃度は 1.8ngTEQ/Nm³）を 1 つの系として捉え、Co-PCBs および PCDD/Fs の流入量および流出量を求め、これらについて検討している。

本研究では、新設炉について同様の検討を行った。また今回の新設炉に関する結果と、Sakai らの既設炉に関する結果を比較し、新設、既設の違いについて考察した。また Co-PCBs について、ごみ焼却による大気への排出量と大気沈着量の比較を行った。

4-2 実験

4-2-1 都市ごみ焼却施設

新設炉：炉のフローの概略を図 4-1 に示す。炉はごみ焼却能 480t/日（160t/日×3 基）のストーカ式の全連続炉であり、二次燃焼炉の平均温度は 880℃である。廃熱はボイラを用いて熱回収している。廃ガスは約 150℃に減温後、乾式消石灰噴霧、バグフィルタを通り、210℃に昇温後、触媒脱硝塔による脱硝の後、大気に放出

している。都市ごみ 1 トンを焼却した際の排ガス発生量は 5200Nm³/t-ごみ、灰発生量は飛灰 22kg/t-ごみ、主灰 56kg/t-ごみである。

既設炉：詳細は既報^{5,6)}に報告されている通りである。この施設は 1968 年に使用開始され、最大ごみ焼却能最大 200t/日の全連続炉を 2 基持ち、炉の形式はストーカ炉、廃ガス処理は乾式消石灰噴霧、集塵装置は電気集塵器を用いている。

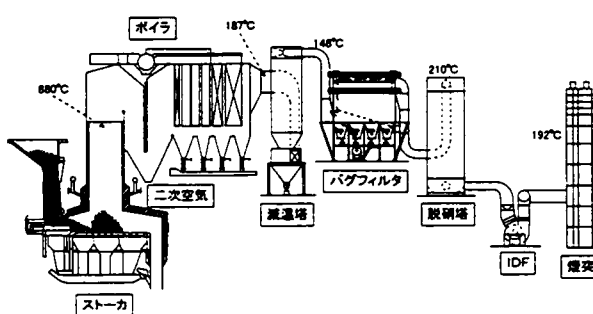


図 4-1 新設炉のフロー概略

4-2-2 試料採取

廃ガス試料は 3 地点（ボイラ出口、バグフィルタ出口、煙突中間）で採取した。

都市ごみ試料は以下の方法で調製した。収集可燃ごみを中心としたピット内のごみから数百 kg を採取し、よく攪拌後四分法により縮分した。縮分後のごみを物理組成（紙、プラスチック、金属等）ごとに分類した。ごみの各組成をそれぞれ細かく裁断し、裁断後のごみを、元の物理組成比と同じになるように再混合し、ごみ試料とした。ごみ試料は 3 試料を調製した。

沈着試料は京都大学構内において 1999 年 3 月、8 月、2000 年 1 月に採取した。ステンレス製円筒状ジャー（内径 45cm、高さ 45cm）を建物屋上に設置し、2 週間静置しジャー内にたまった液体を試料とした。ジャー内に液面を維持するため、ジャーにはあらかじめジエチレン

リコールを入れ設置した。

4-2-3 分析

抽出、クリーンアップ法は厚生省マニュアル⁷⁾およびJIS⁸⁾に準じた。排ガス試料（ドレイン、XAD樹脂、ろ紙）および灰試料はトルエンで抽出した。なおろ紙、灰は抽出前に塩酸処理を行った。ごみ試料は風乾後トルエンで抽出した。粗抽出液に内標準物質として、¹³C 体の（毒性対象の 17 異性体を含む）PCDD/Fs および ¹³C 体の（Co-PCB および製品 PCB の主要異性体を含む）PCBs の 1 塩素化～10 塩素化体の 22 種を添加した。これらはいずれも Wellington Laboratories 製である。粗抽出液は DMSO 処理⁹⁾（ごみ試料のみ）、多層シリカカラムによるクリーンアップを行った。PCBs 分析には多層シリカカラム流出液を濃縮し分析に用いた。PCDD/Fs 分析にはさらに塩基性アルミナカラムによる分画を追加し、第 2 画分（50%ジクロロメタン-ヘキサン）を濃縮し分析に用いた。定量は HRGC/HRMS により行った。回収率は PCDD/Fs で 50～110%、PCBs で 40～110%であった。ラボラトリブランクについて、本分析結果に影響を与えないことを確認した。

4-3 結果と考察

PCDD/Fs および Co-PCBs の TEQ（毒性等価換算濃度）に関しては、WHO-TEF(1997)¹⁰⁾を用いて算出した。

4-3-1 分析結果：都市ごみ中濃度

都市ごみ中の Co-PCBs 濃度の測定結果を表 4-1 に示す。

本測定値（Co-PCBs で 0.33～0.57pgTEQ/g、PCDD/Fs で 1.4～2.6pgTEQ/g）は、Sakai ら^{5,6)}の既設炉の検討の際の値（Co-PCBs で 0.13～0.29pgTEQ/g、PCDD/Fs で 0.82pgTEQ/g）と同程度であった。また今回 3 試料を測定して

いるが、3 測定値の差は小さい。

ごみ中の PCBs および PCDD/Fs 濃度に関して、Wilken ら¹¹⁾により、ドイツで 1980 年に採取された都市ごみ中の PCDD/Fs について報告しており、その濃度は湿重で 50.2pgTEQ/g であった。また Fricke ら¹²⁾がドイツにおけるコンポスト中の PCB および PCDD/Fs 濃度（PCDD/Fs で 12.07pgTEQ(BGA)/g、Σ PCBs で 250～280ng/g）を報告している。このように、都市ごみ中の PCBs および PCDD/Fs 濃度に関しては、本測定値よりも高い濃度の報告例もある。

4-3-2 分析結果：排ガス、飛灰、主灰中濃度

排ガス、飛灰、主灰中の Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs 濃度の測定値を表 4-2 に示す。

本施設の最終排ガス中の PCDD/Fs 濃度は 0.036ngTEQ/Nm³であった。この濃度は、1997 年に改正された廃棄物処理法施行規則（厚生省令）における排ガス中のダイオキシン類濃度の基準（4t/h 以上の規模の新設炉で 0.1ng TEQ/Nm³）よりも低い値である。

排ガスに関して、ボイラ出口、バグフィルタ（BF）出口、煙突中間の 3 濃度を比較すると、おおむね「ボイラ出口>>BF 出口＝煙突中間」という傾向であったが、一部の異性体で異なる傾向が見られた。Co-PCBs について見ると、ほとんどの異性体では「ボイラ出口>>BF 出口＝煙突中間」となっているが、#77 と #105 のみ、煙突中間における濃度がボイラ出口並みに高い。また PCBs について見ると、M₁CBs～P₅CBs で、煙突中間の濃度がボイラ出口並みの値となっている。この分布は大気における異性体分布、同族体分布と似ているが、今回、煙突中間の排ガスの PCBs の分布がこのような理由とは不明である。

Table 4-1. Dioxinlike PCBs, PCBs and PCDD/Fs in municipal solid waste

Unit	Waste 1 ng/g-wet	Waste 2 ng/g-wet	Waste 3 ng/g-wet
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.048	0.048	0.032
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.0053	0.0038	<0.002
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.0047	0.0042	0.0025
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.0024	<0.002	<0.002
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.11	0.15	0.099
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.033	0.020	0.029
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.24	0.39	0.24
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0067	0.011	0.0044
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.031	0.053	0.039
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0095	0.012	0.0084
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.013	0.019	0.014
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0029	0.0071	0.0045
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)	0.043	0.054	0.032
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)	0.11	0.13	0.093
TEQ *1*2	0.00057	0.00053	0.00034
Σdioxinlike PCBs *3	0.66	0.90	0.60
M1CBs	0.13	0.12	0.55
D2CBs	2.6	2.7	1.7
T3CBs	2.9	3.6	1.9
T4CBs	3.0	3.2	1.8
P5CBs	1.7	2.3	1.1
H6CBs	1.1	1.3	0.78
H7CBs	0.40	0.50	0.33
O8CBs	0.047	0.048	0.040
N9CBs	0.014	0.015	<0.01
D10CB	0.033	0.025	<0.01
ΣPCBs	12	14	8.2
1,3,6,8-TeCDD	0.011	0.0061	0.0092
1,3,7,9-TeCDD	0.0060	0.0035	0.0052
2,3,7,8-TeCDD	0.00016	0.00013	0.00018
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00036	0.00016	0.00018
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00042	0.00038	0.00046
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0043	0.0011	0.0011
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0015	0.00053	0.00058
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.057	0.057	0.030
OCDD	0.32	0.70	0.27
1,3,6,8-TeCDF	0.00077	0.00028	0.00032
1,2,7,8-TeCDF	0.00090	0.0011	0.00078
2,3,7,8-TeCDF	0.0016	0.0017	0.0011
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00076	0.00045	0.00042
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00075	0.00037	0.00032
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00085	0.00048	0.00040
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00083	0.00056	0.00060
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.0002	<0.0002	<0.0002
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0012	0.00045	0.00049
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0035	0.0024	0.0021
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00042	0.00026	0.00030
OCDF	0.0090	0.0082	0.0060
TEQ *1*2	0.0026	0.0017	0.0014
TeCDDs	0.020	0.011	0.017
PeCDDs	0.010	0.0061	0.0064
HxCDDs	0.037	0.014	0.011
HpCDDs	0.093	0.10	0.047
OCDD	0.32	0.70	0.27
TeCDFs	0.012	0.012	0.013
PeCDFs	0.013	0.0058	0.0067
HxCDFs	0.0082	0.0043	0.0043
HpCDFs	0.0077	0.0056	0.0051
OCDF	0.0090	0.0082	0.0060
ΣPCDD/Fs	0.53	0.87	0.39

*1 WHO-TEF(1997)

*2 Values lower than quantification limit were regarded as a half of quantification limit

*3 Sum of 14 congeners (12 congeners defined by WHO-TEF(1997) + 2 di-ortho congeners)

Table 4-2. Dioxinlike PCBs, PCBs and PCDD/Fs in emission gas, residues and bulk deposition in Kyoto City

	Emission Gas *1			Residues		Bulk Deposition in Kyoto City		
	Boiler outlet	BF outlet	Stack	Fly Ash	Bottom Ash	March,1999	August,1999	January,2000
Oxygen [%]	7.8	9.3	10					
Wet Gas Volume [Nm ³ /h]	35,100	38,300	45,600					
Dry Gas Volume [Nm ³ /h]	28,200	31,600	36,500					
Particulate Matter [g/Nm ³]	2.2	0.0032	0.0015					
HCl [ppm]	530	15	10					
CO [ppm]	2	2	2					
Unit	ng/Nm ³	ng/Nm ³	ng/Nm ³	ng/g	ng/g	pg/m ² /day	pg/m ² /day	pg/m ² /day
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.54	<0.02	0.68	0.20	0.0084	56	96	42
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.33	<0.02	0.042	0.13	0.0034	4.7	9.2	1.7
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.75	0.019	0.028	0.30	0.0082	9.3	21	7.4
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.29	<0.02	<0.02	0.13	0.0025	<4	7.4	3.4
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.38	0.032	0.61	0.11	0.0040	240	230	92
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.21	<0.02	<0.02	0.075	0.0024	42	16	8.3
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.61	0.092	0.11	0.13	0.0059	830	400	180
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.15	<0.02	<0.02	0.050	<0.002	<4	27	5.1
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.51	0.018	0.018	0.17	0.0039	53	44	27
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.32	<0.02	<0.02	0.11	0.0036	14	18	7.3
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.27	<0.02	<0.02	0.082	0.0022	20	13	9.6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.60	0.016	<0.02	0.24	0.0068	<4	7.7	5.6
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)	0.51	<0.02	0.021	0.18	0.0056	<4	24	48
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)	0.53	0.020	0.040	0.15	0.0030	<4	55	100
TEQ *2*3	0.079	0.0020	0.0031	0.032	0.00085	1.1	2.3	0.83
Σdioxinlike PCBs *4	6.0	0.20	1.5	2.1	0.060	1300	970	540
M1CBs	5.5	0.27	1.9	1.1	0.11	110	65	150
D2CBs	3.2	0.31	3.5	0.92	0.12	1500	660	960
T3CBs	3.5	0.35	5.6	1.2	0.10	2800	990	2000
T4CBs	4.5	0.72	4.6	1.2	0.090	6100	2500	2100
P5CBs	5.9	0.92	1.7	1.3	0.062	8200	2900	1300
H6CBs	6.0	0.45	0.47	1.3	0.052	2600	1500	980
H7CBs	5.3	0.17	0.20	1.6	0.046	490	190	420
O8CBs	2.7	<0.1	<0.1	0.87	0.021	76	40	140
N9CBs	2.0	<0.1	<0.1	0.56	0.020	24	<20	25
D10CB	0.62	<0.1	<0.1	0.18	<0.01	31	<20	18
ΣPCBs	39	3.2	18	10	0.62	22000	8800	8100
1,3,6,8-TeCDD	—	—	—	—	—	39	28	22
1,3,7,9-TeCDD	—	—	—	—	—	22	17	13
2,3,7,8-TeCDD	0.044	0.0035	0.0011	0.019	0.0016	0.86	0.64	0.96
1,2,3,7,8-PeCDD	0.20	0.012	0.0058	0.078	0.0031	3.1	2.7	3.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.20	0.013	0.0098	0.092	0.0026	3.2	3.7	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.39	0.021	0.017	0.21	0.0056	6.1	7.5	12
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.25	0.013	0.0098	0.13	0.0036	5.1	5.8	9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.7	0.14	0.11	1.3	0.033	46	67	85
OCDD	8.9	0.42	0.19	2.8	0.11	160	200	170
1,3,6,8-TeCDF	—	—	—	—	—	3.9	—	—
1,2,7,8-TeCDF	—	—	—	—	—	5.9	—	—
2,3,7,8-TeCDF	0.39	0.023	0.011	0.15	0.0048	5.3	4.6	8.2
1,2,3,7,8-PeCDF	0.82	0.042	0.025	0.29	0.0053	8.5	9.8	9.4
2,3,4,7,8-PeCDF	0.82	0.041	0.020	0.32	0.0059	8.5	12	10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.89	0.045	0.029	0.31	0.0044	9.5	15	12
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.89	0.051	0.032	0.31	0.0049	12	17	14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.047	0.0044	0.0047	0.021	0.00036	1.2	1.7	1.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.1	0.062	0.036	0.40	0.0067	16	30	20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.3	0.20	0.11	1.1	0.023	43	87	61
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.23	0.022	0.025	0.11	0.0016	7.4	15	8.7
OCDF	1.0	0.092	0.13	0.32	0.0093	47	80	40
TEQ *2*3	1.2	0.065	0.036	0.46	0.012	15	20	19
TeCDDs	12	0.19	0.18	1.6	0.10	84	71	58
PeCDDs	9.5	0.19	0.21	2.3	0.081	83	75	110
HxCDDs	5.6	0.27	0.37	3.3	0.073	100	100	190
HpCDDs	5.5	0.28	0.23	2.7	0.064	94	130	150
OCDD	8.9	0.42	0.19	2.8	0.11	160	200	170
TeCDFs	14	0.61	0.46	4.9	0.12	150	160	130
PeCDFs	11	0.49	0.37	4.0	0.073	120	160	150
HxCDFs	7.5	0.43	0.32	2.8	0.045	110	170	140
HpCDFs	4.5	0.31	0.23	1.6	0.033	82	160	100
OCDF	1.0	0.092	0.13	0.32	0.0093	47	80	40
ΣPCDD/Fs	80	3.3	2.7	26	0.71	1000	1300	1200

*1 Converted values in terms of oxygen 12%

*2 WHO-TEF(1997)

*3 Values lower than quantification limit were regarded as a half of quantification limit

*4 Sum of 14 congeners (12 congeners defined by WHO-TEF(1997) + 2 di-ortho congeners)

4-3-3 排ガス処理過程における物質量の変化

ボイラ出口から出た Co-PCBs は、一部（ばいじん吸着体）はバグフィルター（BF）により分離され、飛灰として排出される。BF を通過した Co-PCBs は、本焼却炉では脱硝塔、煙突を通り大気へ排出される。

PCDD/Fs および Co-PCBs については、その温度域によっては、飛灰表面で de novo 合成による増加の可能性がある^{3,13)}、そのため電気集塵器などの排ガス処理設備の温度域によっては、処理設備中の飛灰上で PCDD/Fs や Co-PCBs が生成するおそれもある。

本施設について、ボイラ出口における排ガス中濃度、BF 出口における排ガス中濃度、飛灰中濃度を用いて、ボイラ出口を「流入」、BF 出口排ガスおよび飛灰を「流出」とする系に関して、以下の式より Co-PCBs の物質フローを求めた。

・流入量[μg/t-ごみ]

$$= \text{排ガス（ボイラ出口）中濃度}[\text{ng}/\text{Nm}^3] \\ \times \text{ごみ 1t あたり排ガス発生量}[\text{Nm}^3/\text{t-ごみ}] \\ \times 10^{-3}[\mu\text{g}/\text{ng}]$$

・流出量[μg/t-ごみ]

$$= \text{排ガスによる流出量}[\mu\text{g}/\text{t-ごみ}]$$

$$+ \text{飛灰による流出量}[\mu\text{g}/\text{t-ごみ}]$$

$$= \text{排ガス（BF 出口）中濃度}[\text{ng}/\text{Nm}^3]$$

$$\times \text{ごみ 1t あたり排ガス発生量}[\text{Nm}^3/\text{t-ごみ}]$$

$$\times 10^{-3}[\mu\text{g}/\text{ng}]$$

$$+ \text{飛灰中濃度}[\text{ng}/\text{g}]$$

$$\times \text{ごみ 1t あたり飛灰発生量}[\text{kg}/\text{t-ごみ}]$$

流入量と流出量の算出結果を図 4-2（PCBs）、図 4-3（PCDD/Fs）に示す。これらと比較すると、Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs とも流入量と流出量は同程度であり、バグフィルタ内での生成や分解は見られないと推定された。また流出

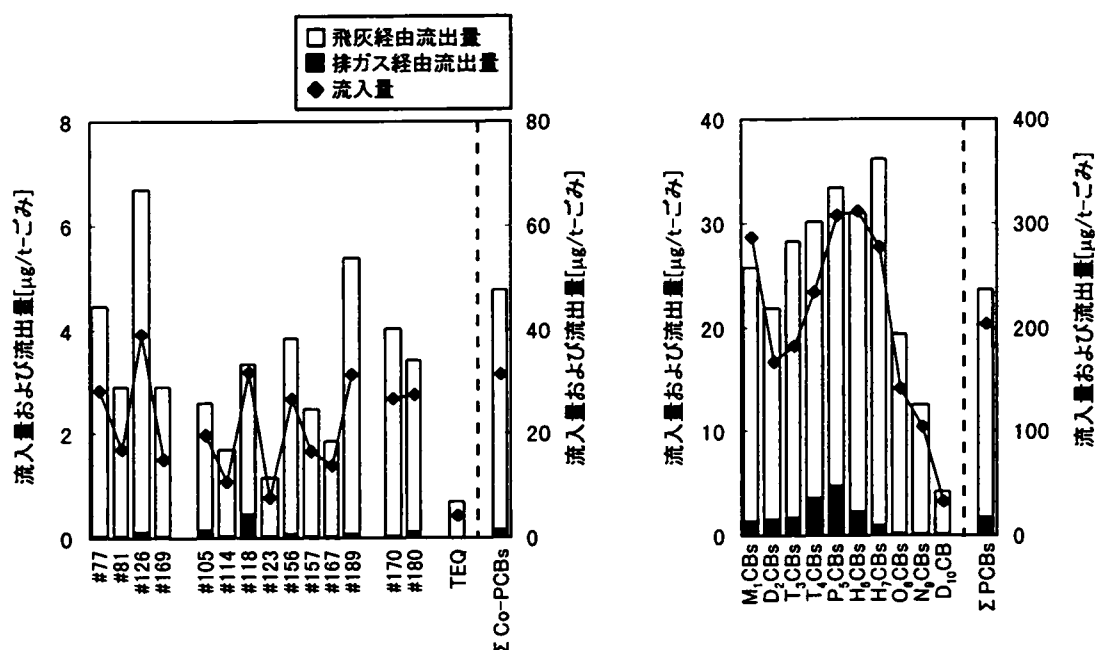


図 4-2 バグフィルタにおける Co-PCBs、PCBs の流入量および流出量

流入はバグフィルタへ流入する廃ガスとして。流出はバグフィルタ出口排ガスおよび飛灰として。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。

Σ Co-PCBs はジオルト異性体を含む 14 異性体の和。

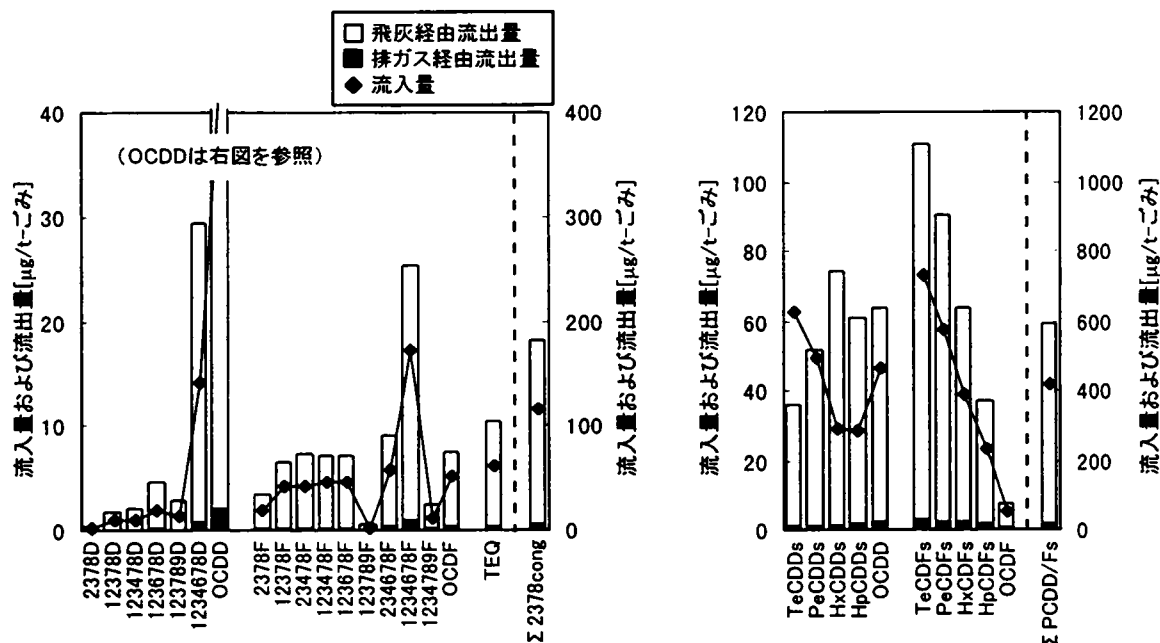


図 4-3 バグフィルタにおける PCDD/Fs の流入量および流出量

流入はバグフィルタへ流入する廃ガスとして。流出はバグフィルタ出口排ガスおよび飛灰として。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。

Σ 2378cong は 2,3,7,8-置換の 17 異性体の和。

量についてはそのほとんどが飛灰経由であったことから、ボイラ出口から出た Co-PCBs 等は、そのほとんどがバグフィルタにより飛灰として分離されると推定された。

4-3-4 都市ごみ焼却施設における Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs の物質フロー解析

ここでは、既設炉^{5,6)}における考察と同様に、本調査対象の都市ごみ焼却施設を 1 つの系と考え、Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs の物質フローの解析を行った。

都市ごみに含まれ焼却施設へ流入する量、排ガスおよび灰として焼却施設から排出される量を、各異性体および同族体ごとに求め、両者を比較検討した。都市ごみ 1t の焼却に伴う流入量については、都市ごみ中濃度の 3 測定値の平均を流入量[μg/t-ごみ]とした。なお平均値の算出の際には、定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算した。都市ごみ 1t の焼却に伴う

排出量については以下の式により算出した。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{排出量} [\mu\text{g/t-ごみ}] \\ & = \text{排ガス中濃度} [\text{ng/Nm}^3] \\ & \quad \times \text{排ガス発生量} [\text{Nm}^3/\text{t-ごみ}] \times 10^{-3} [\mu\text{g/ng}] \\ & \quad + \text{飛灰中の濃度} [\text{ng/g}] \\ & \quad \times \text{飛灰発生量} [\text{kg/t-ごみ}] \\ & \quad + \text{主灰中の濃度} [\text{ng/g}] \\ & \quad \times \text{主灰発生量} [\text{kg/t-ごみ}] \end{aligned}$$

排ガス中濃度としては、BF 出口の測定値を用い、定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算した。

このようにして求めた、都市ごみ 1t の焼却に伴う排出量（各寄与ごと）を図 4-4（PCBs）、図 4-5（PCDD/Fs）に示す。Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs とも、飛灰としての排出量が総排出量のほとんどを占めていた。

都市ごみ焼却施設における、Co-PCBs、PCBs、PCDD/Fs の生成/分解の割合について検討するため、排出量を流入量で割ることにより

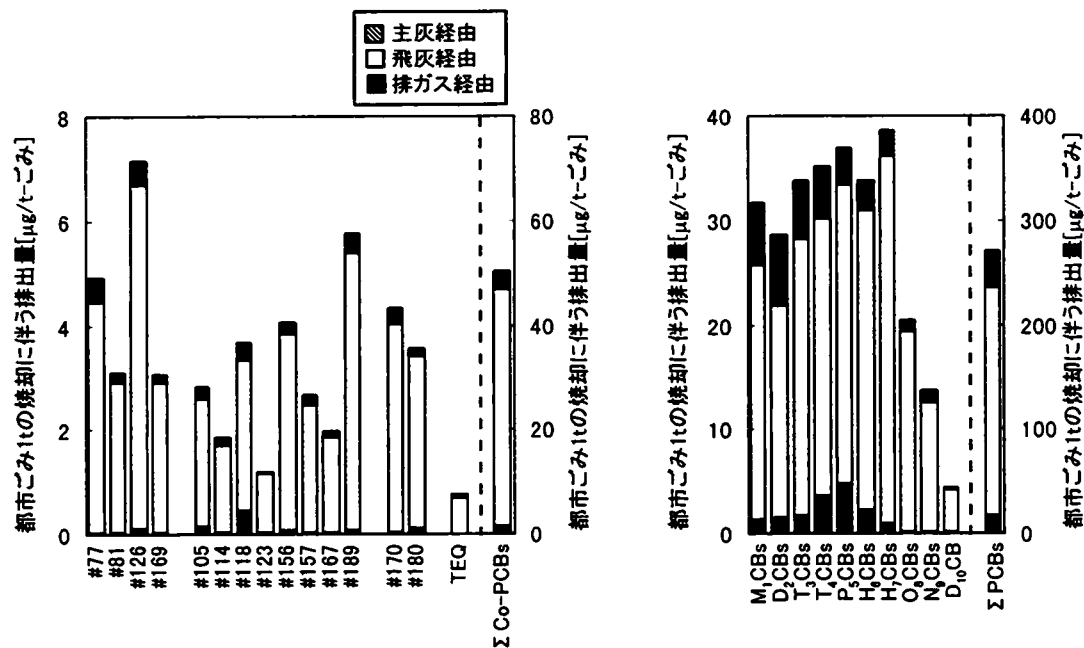


図 4-4 都市ごみ 1 トンの焼却に伴う Co-PCBs、PCBs 排出量
 定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。
 Σ Co-PCBs はジオルト異性体を含む 14 異性体の和。

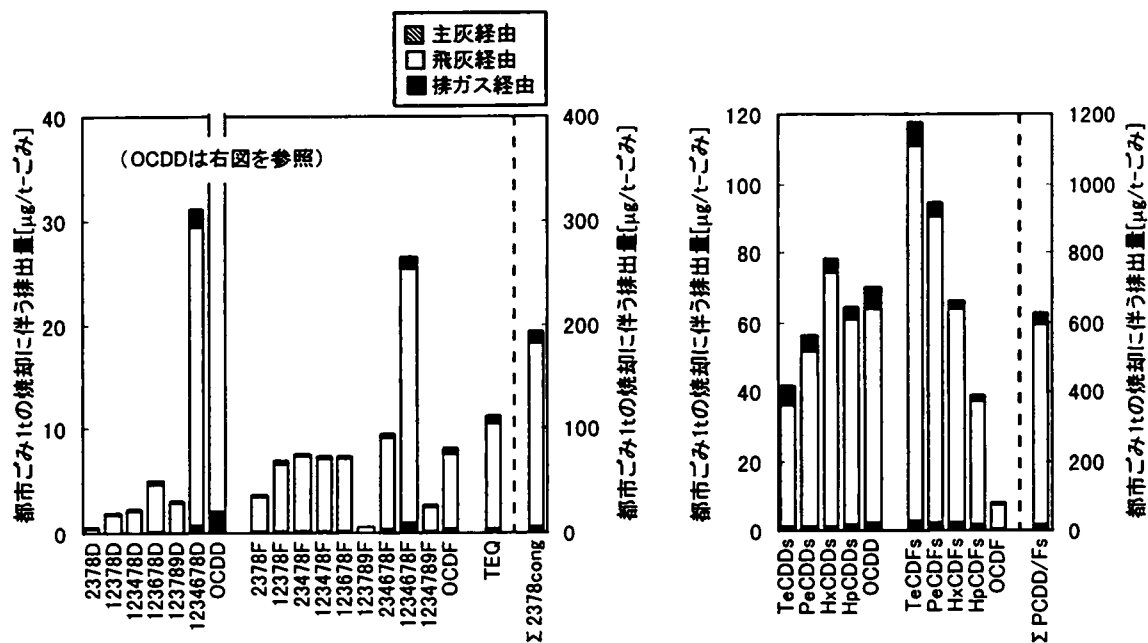


図 4-5 都市ごみ 1 トンの焼却に伴う PCDD/Fs 排出量
 定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。
 Σ 2378cong は 2,3,7,8-置換の 17 異性体の和。

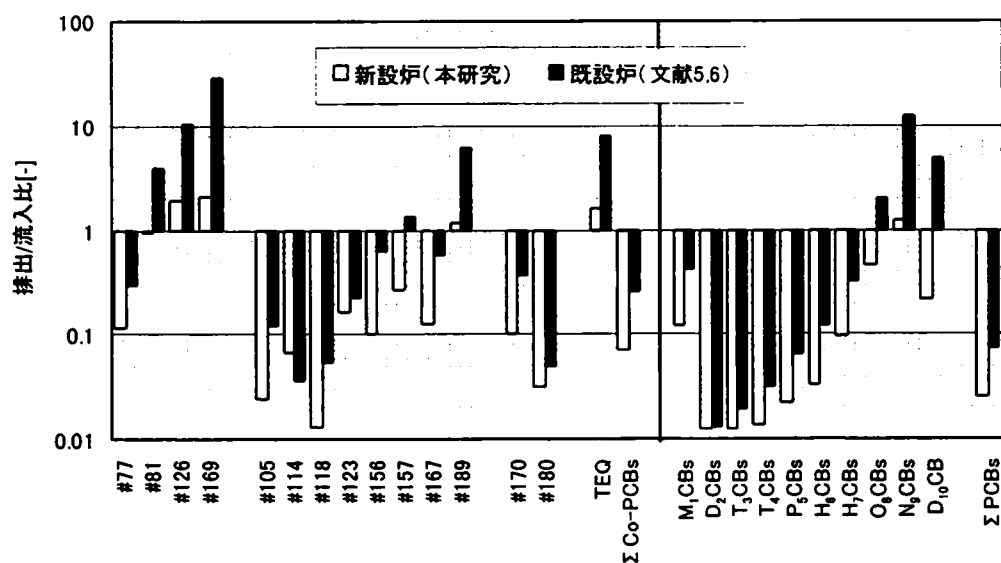


図 4-6 Co-PCBs、PCBs の排出/流入比

「排出/流入比」は炉からの排出量(排ガスおよび灰として)を流入量(都市ごみとして)で割ったもの。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ Co-PCBs はジオルト異性体を含む 14 異性体の和。

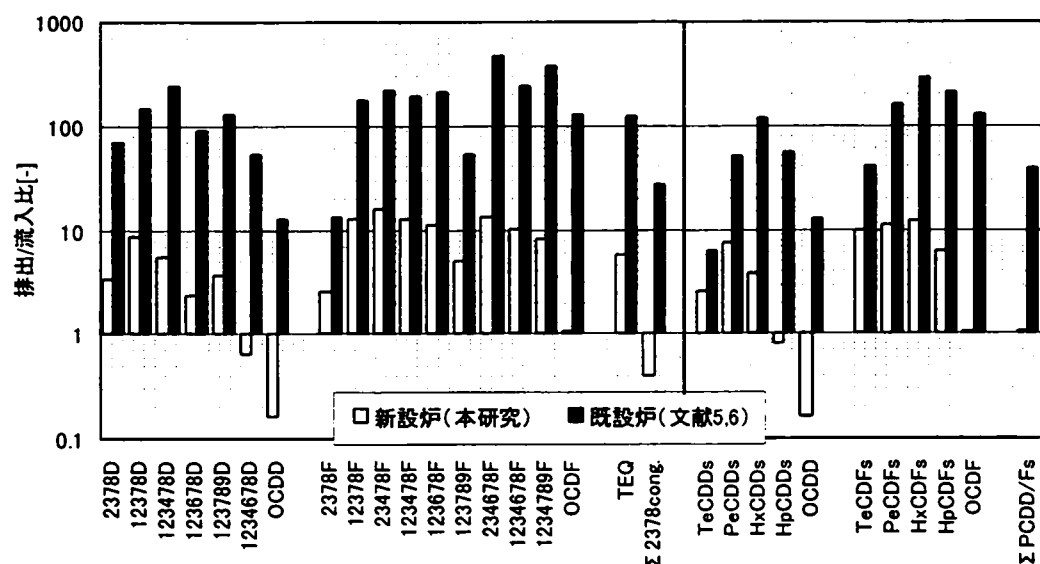


図 4-7 PCDD/Fs の排出/流入比

「排出/流入比」は炉からの排出量(排ガスおよび灰として)を流入量(都市ごみとして)で割ったもの。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ 2378cong は 2,3,7,8-置換の 17 異性体の和。

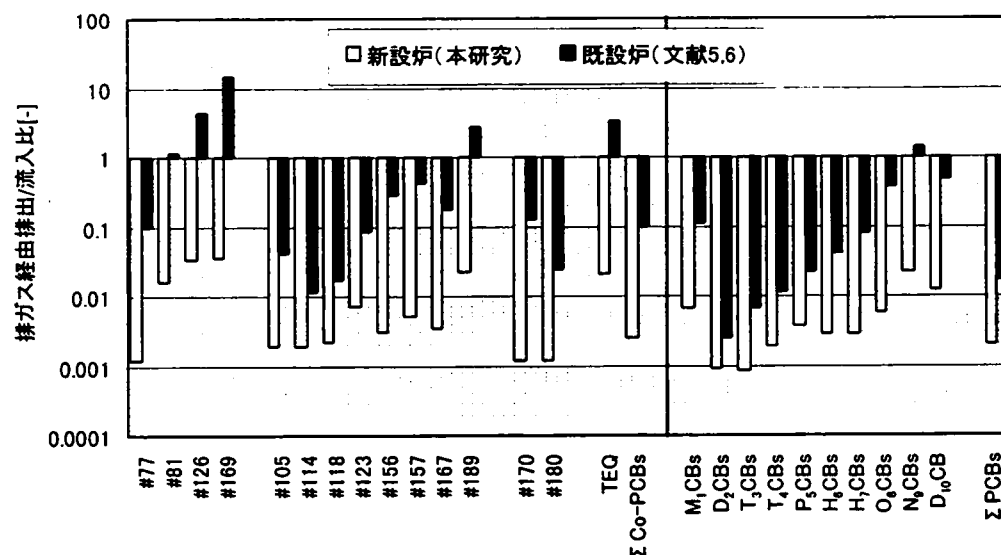


図 4-8 Co-PCBs、PCBs の排ガス経由排出/流入比

「排ガス経由排出/流入比」は炉からの排出量(排ガスのみ)を流入量(都市ごみとして)で割ったもの。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ Co-PCBs はジオルト異性体を含む 14 異性体の和。

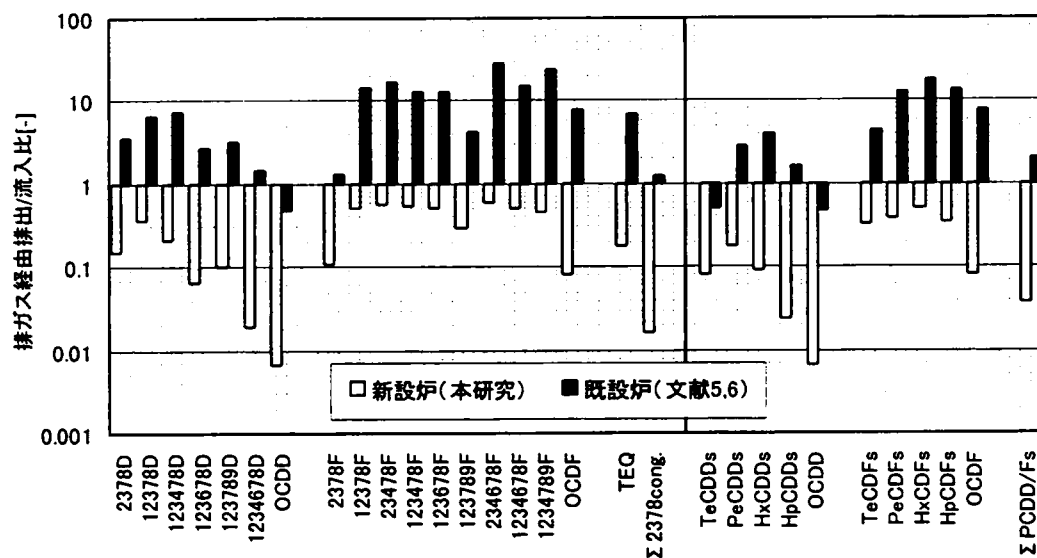


図 4-9 PCDD/Fs の排ガス経由排出/流入比

「排ガス経由排出/流入比」は炉からの排出量(排ガスのみ)を流入量(都市ごみとして)で割ったもの。定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ 2378cong は 2,3,7,8-置換の 17 異性体の和。

「排出/流入比」の値を求めた。Co-PCBs について見る（図 4-6）と、#126、#169 および #189 では排出/流入比が 1 以上、すなわち都市ごみ焼却施設の物質フローにおいて物質質量が増加している傾向が読み取れる。一方その他の異性体については値は 1 以下であり、焼却施設において物質質量は減少している。なお TEQ で見ると 1 以上の増加傾向となっているが、これは TEQ に占める#126 の寄与が大きいことによるものである。Co-PCBs の和で見た場合は減少傾向を示す。PCBs について見る（図 4-6）と、 N_9CBs を除き減少傾向となっている。また N_9CBs も、排出/流入比の値は 1.2 と 1 に近い。同族体ごとに見ると、 $\text{D}_2\text{CBs} \sim \text{H}_7\text{CBs}$ では 0.1 ～0.01 程度の大きな減少傾向を示しているが、 O_8CBs 以上の高塩素化物ではそれ以下の塩素化物と比べ減少傾向が小さい。また ΣPCBs としては排出/流入比は 0.025 となっている。PCDD/Fs について見る（図 4-7）と、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、OCDF を除き 2～16 倍程度の増加傾向が見られる。OCDD で 0.16 と減少傾向となった理由として、都市ごみによる OCDD の流入量の大きさが考えられる。 $\Sigma \text{PCDD/Fs}$ に占める OCDD の割合は、排ガス試料および灰試料では 10～15%程度であるが、都市ごみ試料中では 70～80%にも及ぶ。このような、OCDD が存在比の多くを占める分布を示すものに、ペンタクロロフェノール（PCP）がある¹⁹⁾。PCP は日本では過去に殺菌剤、水田除草剤、木材防腐剤、防カビ剤などとして使用されたが、現在では使用されていない。都市ごみ試料中で OCDD が高い存在比を示した理由として、過去に使用された PCP 中の不純物として含まれていた OCDD の混入が推定されるだろう。このようにして都市ごみに混入した OCDD が、都市ごみ焼却施設における生成量以上に流入し、過剰流入分が燃焼過程により分解していると推定される。PCDD/Fs について、

TEQ で見ると 5.9 と増加傾向を示しているが、 $\Sigma 2,3,7,8$ -置換異性体では 0.38 という減少傾向、 $\Sigma \text{PCDD/Fs}$ では 1.1 と微増傾向となっている。TEQ と比べ $\Sigma 2,3,7,8$ -置換異性体および $\Sigma \text{PCDD/Fs}$ で増加傾向が小さいのは、 $\Sigma 2,3,7,8$ -置換異性体および $\Sigma \text{PCDD/Fs}$ に対する OCDD の寄与の大きさによるものであろう。

4-3-5 新設炉と既設炉の比較

排出/流入比について、新設炉（本結果）と既設炉^{5,6)}の比較検討を行った。図 4-6、4-7 には新設炉（本研究）の結果だけでなく既設炉の排出/流入比もプロットしてある。排出/流入比について新設炉と既設炉を比較すると、次の 2 つの傾向が読み取れる。

- ・各異性体、同族体ごとの挙動は、新設炉と既設炉でよく似ている。すなわち既設炉で高いものは新設炉でも高い。
- ・新設炉は既設炉と比べ、特定の異性体、同族体のみ低いのではなく全般的に低い。

次に、大気環境への直接放出という視点から、排ガス経由の排出量のみを流入量で割ることにより「排ガス経由排出/流入比」の値を求め、これらについても同様の比較検討を行った。新設炉、既設炉の排ガス経由排出/流入比をプロットしたものを図 4-8（PCBs）、図 4-9（PCDD/Fs）に示す。排ガス経由排出/流入比について新設炉と既設炉を比較すると、既設炉では Co-PCBs のうち#126、#169、#189、および PCDD/Fs で値が 1 以上と増加傾向となっているが、新設炉では全て 1 以下の減少傾向となっている。

4-3-6 大気排出量と沈着量の比較

ここでは、大気環境系における Co-PCBs の挙動についての知見を得る、特に大気中の Co-PCBs および大気から地表面に降下・移動する Co-PCBs の由来について検討するため、ごみ焼

却排ガスに注目し、京都市を検討対象地域とし、ごみ焼却副生成による大気への排出量と沈着量の実測値を比較検討した。

4-3-6-1 都市ごみ焼却排ガスによる大気への排出量

都市ごみ焼却排ガスによる大気への排出量は、次式により求めた。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{ごみ焼却副生成物による年当たり排出量}[\text{g/年}] \\ &= \text{ごみ焼却排ガス中濃度}[\text{ng/Nm}^3] \\ & \quad \times \text{ごみ 1t 当たり排ガス発生量}[\text{Nm}^3/\text{t-ごみ}] \\ & \quad \times \text{年当たりごみ焼却量}[\text{t-ごみ/年}] \\ & \quad \times 10^{-9}[\text{ng/g}] \end{aligned}$$

ごみ焼却排ガス中濃度については、各焼却施設ごとに幅があると考えられる。よって、ここでは既設炉^{5,6)}および新設炉の値を用い、両者についてそれぞれ計算を行った。新設炉については、本測定値の BF 出口の値を用いた。なお排ガス中濃度について、定量下限値以下の値については、定量下限値の 1/2 として計算した。ごみ 1t 当たり排ガス発生量として、既設炉については $5000\text{Nm}^3/\text{t-ごみ}$ を用いた。年当たりごみ焼却量としては $728,280\text{ t}$ （京都市、98 年度実績）¹⁵⁾を用いた。

4-3-6-2 沈着量

大気降下物による沈着量については、次式により求めた。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{大気降下物による年当たり沈着量}[\text{g/年}] \\ &= \text{沈着量}[\text{pg/m}^2/\text{日}] \\ & \quad \times \text{検討対象地域面積}[\text{m}^2] \times 365[\text{日/年}] \\ & \quad \times 10^{-12}[\text{pg/g}] \end{aligned}$$

沈着量は本測定値（3 測定値）を用いた。なお定量下限値以下の値は、定量下限値の 1/2 として扱った。また京都市の面積として 610.22km^2 を用いた。沈着量の本測定値との比較として、Co-PCBs および PCDD/Fs の沈着量の報告値^{16,17)}を図 4-10（Co-PCBs）、図 4-11

（PCDD/Fs）に示す。本結果は、Co-PCBs については日本各地（大都市および中小都市）の値における 25～75 パーセンタイルの範囲内である。PCDD/Fs については日本各地（大都市および中小都市）の値における 50 パーセンタイル付近である。

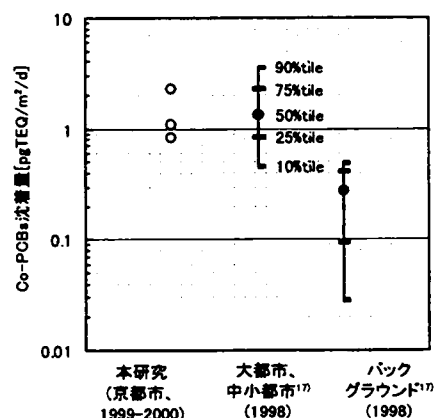


図 4-10 日本各地の Co-PCBs 沈着量の報告値

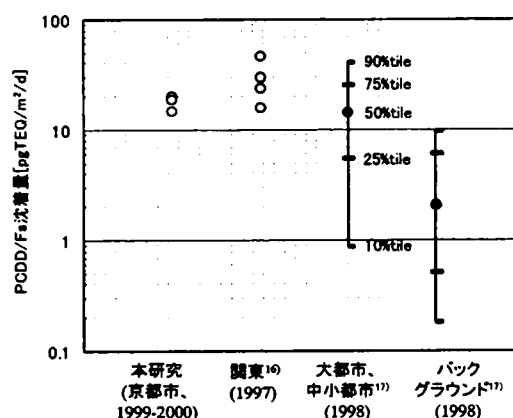


図 4-11 日本各地の PCDD/Fs 沈着量の報告値

4-3-6-3 排出量と沈着量の比較

京都市を検討対象地域とした際の、都市ごみ焼却による大気への排出量と沈着量の計算結果を図 4-12（PCBs）、図 4-13（PCDD/Fs）に示す。

PCDD/Fs については（図 4-13）、そのほとんどの異性体および同族体で、沈着量の範囲が排出量の範囲と重なっている。Ogura¹⁶⁾は、関東地域について PCDD/Fs の沈着量と都市ごみ焼却由来の排出量について検討し、沈着量で

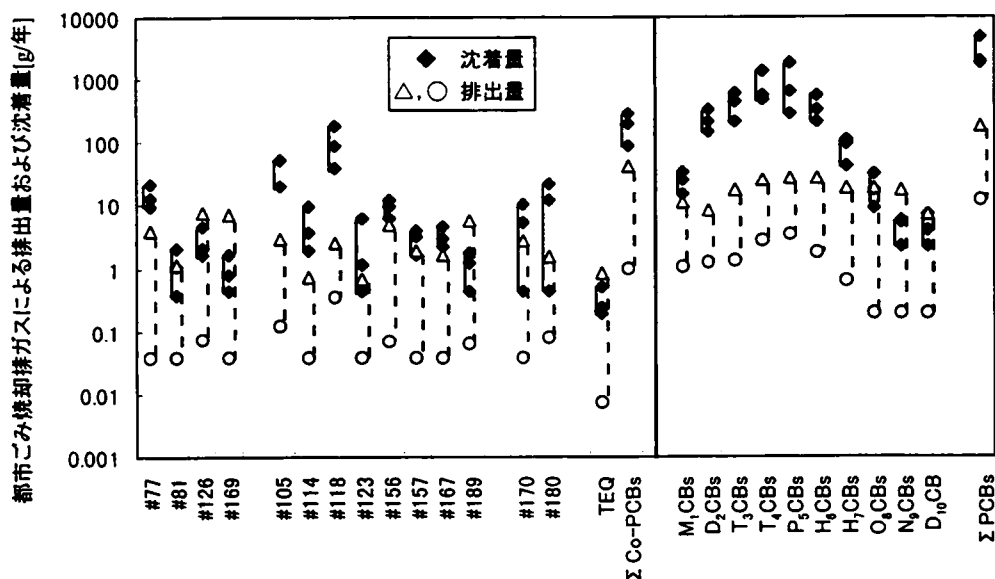


図 4-12 京都市における Co-PCBs、PCBs の都市ごみ焼却による大気への排出量と沈着量
定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ Co-PCBs はジオルト異性体を含む 14 異性体の和。

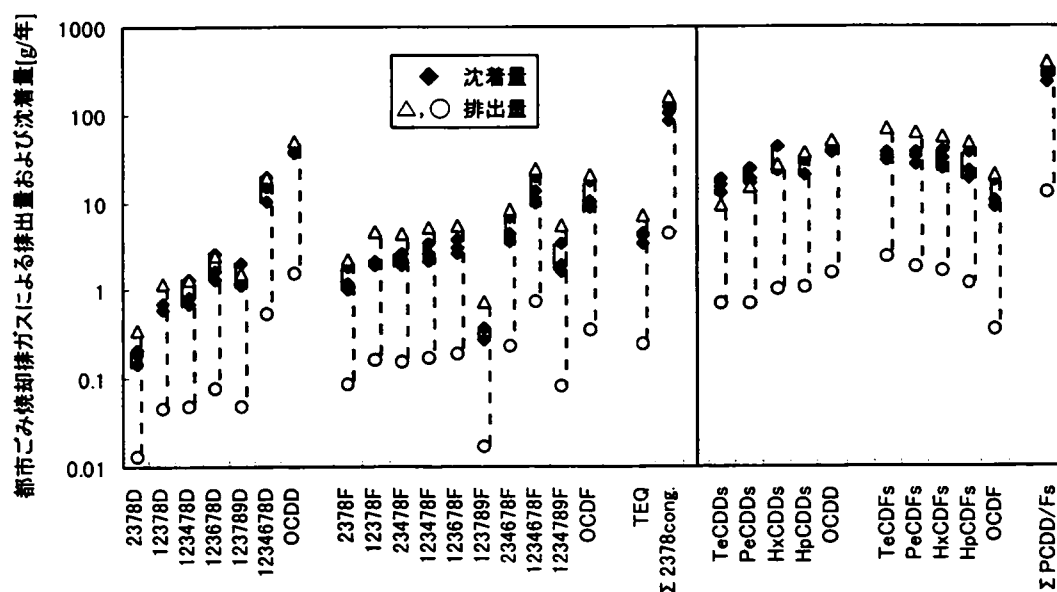


図 4-13 京都市における PCDD/Fs の都市ごみ焼却による大気への排出量と沈着量
定量下限値以下の値は定量下限値の 1/2 として計算。Σ 2378cong は 2,3,7,8-置換の 17 異性体の和。

180～1700g-TEQ/年、排出量で 800g-TEQ/年という値を試算、報告している。本結果は Ogura の報告と同様な結果となった。一方 Co-PCBs (図 4-12) では PCDD/Fs と異なり、排出量と沈着量の差について、異性体ごとに異なる傾向

が見られた。Co-PCBs の各異性体について詳細に見ると、#81、#126、#169、#189 については、排出量の範囲と沈着量の範囲が重なっている。一方#105、#114、#118 については沈着量が排出量を大きく上回っている。その他の異性

体は、沈着量の範囲が排出量の範囲に一部重なっており、上記の両者の中間程度の傾向と言える。PCBs については(図 4-12)、8~10 塩素化物で沈着量の範囲が排出量の範囲に重なっており、また M₁CBs で沈着量が排出量に近いが、その他の同族体では沈着量が排出量を上回っている。

Co-PCBs と PCDD/Fs の各異性体および各同族体について、排出量と沈着量を比較したが、この結果は、大きく分けて以下の 3 つのグループに分けることができる。

(グループ 1)沈着量が排出量を大きく上回るもの

: Co-PCBs のうち#105、#114、#118

PCBs のうち D₂CBs~H₇CBs

(グループ 2)沈着量と排出量が同じオーダーであるもの

: Co-PCBs のうち#81、#126、#169、#189

PCBs のうち O₈CBs~D₁₀CB

PCDD/Fs (2,3,7,8-置換異性体)

PCDD/Fs (TeCDDs および PeCDDs 以外の同族体)

(グループ 3)傾向がグループ 1 とグループ 2 の中間程度であるもの

: 上記以外の異性体、同族体

これらのグループを構成する異性体および同族体の特徴について検討する。

グループ 1 に関して、#105、#118 は PCB 製品¹⁸⁾中に多く存在する異性体である。また#170、#180 は KC-600 において存在割合が高い¹⁸⁾。また大気中の Co-PCBs¹⁹⁾の異性体分布については、#77、#105、#118、#180 の割合が高く、PCB 製品と似た傾向を示している。また PCBs の同族体分布に関して、PCB 製品¹⁸⁾では、T₃CBs~H₇CBs 同族体が多く、それ以上あるいは以下の塩素化物はほとんどない。

グループ 2 に関して、焼却排ガスではノンオ

ルト体の Co-PCBs 異性体の存在比が大きい。

また#189 についても、PCB 製品にはほとんど存在しないが排ガス中には存在する。また#126、#169、#189 は、4-3-4 節の都市ごみ焼却過程の物質フロー解析において排出/流入比が 1 以上、すなわち生成傾向であった異性体である。また PCBs に関して、O₈CBs~D₁₀CBs は排出/流入比の減少傾向が D₂CBs~H₇CBs のものと比べて小さい。

以上から、大まかな傾向として、

- ・ PCB 製品中で存在比が多い異性体では、沈着量が排出量を大きく上回る

- ・ 排ガス中で存在比が多い異性体では、沈着量と排出量が同じオーダーとなる

が推定される。

PCDD/Fs は後者に含まれ、#81、#126、#169、#189 は PCDD/Fs と似た挙動を示すことが読み取れる。ここから、大気環境中における Co-PCBs に関して、#81、#126、#169、#189 といった一部の異性体は燃焼も重要な起源ではないかということが示唆される。

このことは、Alcock ら²⁰⁾による報告からも支持される。彼らは、(1)イギリスの PCBs 製品製造量と各異性体濃度から各異性体ごとの Aroclor による環境負荷量を推定すると、#77 が total PCB-TEQ に大きく寄与する、(2)燃焼による Co-PCBs 発生では non-ortho 体、特に#126 が total PCB-TEQ に大きく寄与する、ことを示している。また彼らは Lopez Garcia *et al.*²¹⁾による、大気中の total PCB-TEQ に占める#126 の割合が大きい、という文献を引用している。そして Alcock らはこれらから、燃焼は#126 の大気への主要な起源であると結論づけている。また Masunaga²²⁾は、宍道湖(島根県)の底質コア中の Co-PCBs の歴史トレンドについて報告している。Masunaga はノンオルト Co-PCBs 4 異性体のそれぞれの濃度の経年変化を示し、#77、#81、#126 については PCB 製品

と同じく 1960 年代の終わり頃に最大ピークを持つが、#169 についてはピークがこのような見られないことを示している。また同時に、#126/#169 比について検討し、PCB 製品（カネクロールの生産量比加重平均）では 55 であるのに対し、関東の沈着物（燃烧由来が多いと考えられる）では 2.7 ± 0.7 程度であることを示し、#169 の由来に関して燃烧由来の重要性を示している。

4-4 まとめ

都市ごみ焼却過程における Co-PCBs の副生成/分解の傾向について検討するため、新設炉について、排ガス、飛灰、主灰、都市ごみ中の Co-PCBs 濃度を測定した。これらの濃度の測定値から、都市ごみに含まれ焼却施設へ流入する Co-PCBs 量、および排ガスおよび灰として焼却施設から排出される Co-PCBs 量を、各異性体ごとに求め、両者を比較検討した。

Co-PCBs 排出量については、そのほとんどが飛灰経由で排出されていた。

Co-PCBs の排出/流入比（排出量を流入量で割ったもの）について、#126、#169、#189 では値が 1 以上、すなわち都市ごみ焼却施設の物質フローにおいて物質量が增加していた。その他の異性体については値は 1 以下であり、物質フローにおいて物質量は減少していた。TEQ で見た場合には増加傾向となっていた。排出/流入比について本結果（新設炉）と既設炉を比較したところ、「各異性体ごとの挙動は、新設炉と既設炉でよく似ている」「新設炉は既設炉と比べ、特定の異性体のみ低いのではなく全般的に低い」という 2 つの傾向が見られた。

大気への直接排出の観点から、排ガス経由排出/流入比（排ガス経由の排出量のみを流入量で割ったもの）を求めたところ、新設炉では全て 1 以下の減少傾向となっていた。

大気から地表面に降下・移動する Co-PCBs

の由来について検討するため、ごみ焼却排ガスに注目し、京都市を対象地域として、都市ごみ焼却副生成による大気への排出量と沈着量を比較検討した。その結果、PCDD/Fs では、そのほとんどの異性体および同族体で、沈着量の範囲が排出量の範囲と重なっていたが、Co-PCBs では排出量の範囲と沈着量の範囲が重なる異性体（#81、#126、#169、#189）だけでなく沈着量が排出量を大きく上回る異性体（#105、#114、#118）も見られた。

Co-PCBs の由来と考えられるものの異性体分布との比較から、排出量と沈着量の関係に関して、

- ・ PCB 製品中で存在比が多い異性体では、沈着量が排出量を大きく上回る
- ・ 排ガス中で存在比が多い異性体では、沈着量と排出量が同じオーダーとなる

という関係が推定された。PCDD/Fs は後者に含まれ、#81、#126、#169、#189 は PCDD/Fs と似た挙動を示すことが読み取れることから、大気環境中における Co-PCBs に関して、#81、#126、#169、#189 といった一部の異性体は燃烧も重要な起源ではないかということが示唆された。

第 4 章の参考文献

- 1) Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N., Shiozaki, K., "Coplanar PCBs and PCDDs/PCDFs in municipal waste incineration", *Chemosphere*, 27, 233-240 (1993)
- 2) Boers, J.P., de Leer, E.W.B., Gramberg, L., de Koning, J., "Levels of coplanar PCBs in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples", *Organohalogen compounds*, 11, 233-236 (1993)
- 3) Schoonenboom, M.H., Tromp, P.C., Olie, K., "The formation of coplanar PCBs, PCDDs

- and PCDFs in a fly-ash model system", *Organohalogen compounds*, 11, 277-280 (1993)
- 4)平岡正勝, "環境保全と有害物質の制御", 日本化学会誌, 1991, No.5, 559-573
 - 5)酒井伸一, 鶴飼隆広, 浦野真弥, 高月紘, 中村一夫, 木下小百合, "都市ごみ焼却における PCDDs/DFs のマテリアルフローに関する研究", 廃棄物学会論文誌, 9, 123-132 (1998)
 - 6)Sakai,S., Ukai,T., Takatsuki,H., Nakamura,K., Kinoshita,S., Takasuga,T., "Substance flow analysis of coplanar PCBs released from waste incineration processes", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 1, 62-74 (1999)
 - 7)厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課, "廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル", 平成9年2月
 - 8)JIS K 0311「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」(1999)
 - 9)Larsen,B., Tilio,R., Kapila,S., "A DMSO-based cleanup procedure for determination of PCBs in waste oil", *Chemosphere*, 23, 1077-1084 (1991)
 - 10)Van den Berg,M., Birnbaum,L., Bosveld,A.T.C., Brunström,B., Cook,P., Feeley,M., Giesy,J.P., Hanberg,A., Hasegawa,R., Kennedy,S.W., Kubiak,T., Larsen,J.C., van Leeuwen,F.X.R., Liem,A.K.D., Nolt,C., Peterson,R.E., Poellinger,L., Safe,S., Schrenk,D., Tillitt,D., Tysklind,M., Younes,M., Wærn,F., Zacharewski,T., "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife", *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792 (1998)
 - 11)Wilken,M., Cornelsen,B., Zeschmar-Lahl,B., Jager,J., "Distribution of PCDD/PCDF and other organochlorine compounds in different municipal solid waste fractions", *Chemosphere*, 25, 1517-1523 (1992)
 - 12)Fricke,K., Vogtmann,H., "Compost Quality: Physical characteristics, nutrient content, heavy metals and organic chemicals", *Toxicol. Environ. Chem.*, 43, 95-114 (1994)
 - 13)Vogg,H., Stieglitz,L., "Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators", *Chemosphere*, 15, 1373-1378 (1986)
 - 14)Hagenmaier,H., Brunner,H., "Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels", *Chemosphere*, 16, 1759-1764 (1987)
 - 15)京都市環境局, "平成11年度 清掃事業概要"
 - 16)Ogura,I., "Flux and characteristics of atmospheric PCDD/DF deposition in the Kanto region", 第2回 化学物質のリスク評価・リスク管理に関する国際ワークショップ, 53-61, 1999年1月28~29日、横浜
 - 17)環境庁, "ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について(平成10年度実施)", 1999年9月24日
 - 18)高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅, "各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法", *環境化学*, 5, 647-675 (1995)
 - 19)早川健一, 酒井伸一, 高月紘, "コプラナー PCBs の日本における環境中存量および移動量の試算", 第9回 環境化学討論会 講演要旨集, 2000年6月20~22日, 札幌
 - 20)Alcock,R.E., Behnisch,P.A., Jones,K.C., Hagenmaier,H., "Dioxin-like PCBs in the environment- human exposure and the significance of sources", *Chemosphere*, 37,

1457-1472 (1998)

- 21) Lopez Garcia, A., Den Boer, A.C.,
De Jong, A.P.J.M., "Determination of non-
and mono-ortho polychlorinated biphenyls
in background ambient air", *Environ.Sci.*
Technol., **30**, 1032-1037 (1996)
- 22) Masunaga, S., "Comprehensive analysis of
dioxin and co-PCB behavior in Lake Shinji
basin", 第3回 化学物質のリスク評価・リス
ク管理に関する国際ワークショップ, 80-89,
2000年1月27～28日、横浜

第5章 異性体分布から見た PCBs の発生源に関する考察

—主成分分析および重回帰分析を用いて—

5-1 はじめに

PCBs の発生源として、過去に PCB 製品として使用・放出されたものの他、PCDD/Fs と同様に都市ごみ焼却による副生成も知られている^{1,3)}。これら焼却関連試料中の Co-PCBs は、その異性体・同族体パターンは PCBs 製品（カネクロール等）とは大きく異なり、Co-PCBs が相対的に多いことが知られている^{4,5)}。焼却副生成に関して Alcock ら⁶⁾は、大気中の Co-PCBs に関してその異性体分布から、TEQ（毒性等価換算量）で見た場合、燃烧由来のものの寄与が大きいと結論づけている。Co-PCBs のリスク削減のためには、これら各発生源の寄与の推定は重要である。

異性体分布の発生源による違いを用いてその由来を検討した研究として益永ら^{7,8)}による研究がある。彼ら⁷⁾は PCDD/Fs について、底質、水田土壌、都市土壌中の異性体分布を用いて主成分分析を行い、得られた主成分の特徴から各主成分の起源として 4 つ（大気沈着、クロロニトロフェン（CNP）、ペンタクロロフェノール（PCP）、不明）を推定している。次にこれらの推定された起源の異性体分布を説明変数とし、底質、土壌の各試料に対し重回帰分析を行い、各試料における各起源の寄与を算出し、都市土壌で大気沈着の寄与がほとんどである、水田土壌や河川で CNP の寄与が大きいなどの結果を得ている。彼ら⁸⁾はまた宍道湖の底質コア中の PCDD/Fs の異性体分布を用いて同様に主成分分析、重回帰分析を行い、各コアにおける各起源の寄与を算出している。Co-PCBs についても、#126 と #169 の比を用いて燃烧由来の割合について検討し、1940 年代にほぼ 100% 近く、PCB 製品の生産、使用期間に約 20% まで低下し、その後は漸増して近年は 50~60% 程度と推定して

いる。

本研究では、各種試料中の PCBs の由来について検討するため、都市ごみ、燃烧系試料（排ガス、灰）、環境媒体中の PCBs の異性体分布について主成分分析、重回帰分析を適用し、その結果について検討を行った。この際、Co-PCBs だけでなく、オランダで定義されている PCB 主要異性体（#28, #52, #101, #118, #138, #153, #180）についても検討対象とした。

5-2 実験方法

5-2-1 検討対象試料

PCBs 濃度に関して、土壌およびシュレッターダスト試料については、今回新たに分析を行った。都市ごみ（1996 年の試料、各組成ごと）⁹⁾、都市ごみ焼却炉(A)の排ガス、飛灰および都市ごみ焼却炉(B)の排ガス⁹⁾、都市ごみ焼却炉(C)の排ガス、灰および都市ごみ¹⁰⁾、大気および沈着¹¹⁾については、筆者らが既報として報告したものをを用いた。

土壌は京都大学構内で 2000 年 8 月に採取した。表層の植物を取り除き、深さ 5cm 分を採取し、石等の粗大物を除去後風乾したものを試料とした。シュレッターダストは 1998 年に採取した廃自動車シュレッターダスト試料である。数 kg を採取し、プラスチックや金属等物理組成ごとに手分別した後、個々の組成物を 5mm 程度にはさみで裁断し、裁断後の試料を、元のシュレッターダストの組成比と同じになるように再混合し均質化したもの 5g を試料とした。

5-2-2 分析方法

分析方法は JIS K0311¹²⁾に準拠した。

Table 5-1 PCBs concentration in the samples

	Automotive shredder residue		Municipal solid waste										Textiles	Rubber and leather
	Soil	ng/g-dry	Used paper products	Other paper products	Plastic (PVC)	Plastic (non PVC)	Putrescibles (fish and shells)	Putrescibles (meat)	Putrescibles (vegetables)	Putrescibles (others)	Wood			
Unit	ng/g-dry	ng/g	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet
#77	0.18	470	0.048	0.12	0.0067	0.076	0.023	0.0039	0.0037	0.0070	0.016	0.046	0.058	
#81	0.0070	49	ND	ND	ND	0.010	ND	ND	ND	ND	0.0058	ND	ND	
#126	0.012	35	ND	ND	ND	0.0093	0.0078	0.0015	ND	0.0018	ND	0.0028	0.046	
#169	<0.002	<0.05	ND	ND	ND	0.0034	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
#105	0.79	2100	0.068	0.17	0.011	0.11	0.20	0.015	0.0062	0.022	0.036	0.086	1.8	
#114	0.034	140	0.50	0.22	0.0044	0.019	0.023	0.0020	ND	0.0063	0.0071	0.013	0.15	
#118	1.4	3500	0.12	0.35	0.018	0.25	0.61	0.053	0.014	0.068	0.13	0.26	3.7	
#123	0.081	190	0.0067	0.017	ND	0.014	0.023	0.0028	0.0016	0.0042	0.0081	0.0094	0.20	
#156	0.29	690	0.011	0.036	ND	0.022	0.062	0.0054	ND	0.0066	0.037	0.061	0.50	
#157	0.081	150	0.0035	0.0070	ND	0.0094	0.018	0.0013	ND	0.0032	ND	0.013	0.13	
#167	0.12	270	0.0051	0.022	ND	0.01	0.025	0.0040	ND	0.0044	0.020	0.036	0.14	
#189	0.018	26	0.0022	0.0052	ND	ND	0.011	0.00090	ND	0.0018	0.0075	0.0044	0.049	
#170	0.28	600	0.024 (*1)	0.055	0.0082 (*1)	0.013	0.059	0.015	ND	0.0092	0.10	0.030	0.55	
#180	0.70	650	0.047	0.17	ND	0.044	0.21	0.031	0.0066	0.022	0.25	0.081	1.2	
#28	0.42 (*2)	8000	0.45	1.6	0.28	0.73	0.20	0.062	0.046	0.074	0.31	0.31	6.3	
#52	0.37	8400	0.17	0.64	0.13	0.32	0.18	0.048	0.039	0.071	0.11	0.13	5.2	
#101	1.0	6700	0.14	0.42	0.046 (*3)	0.39 (*3)	0.49 (*3)	0.046	0.020	0.078 (*3)	0.10	0.19	4.2	
#138	2.6	5500	0.12 (*4)	0.35 (*4)	0.013 (*4)	0.22 (*4)	0.57 (*4)	0.081 (*4)	0.014 (*4)	0.075 (*4)	0.21 (*4)	0.36 (*4)	4.4 (*4)	
#153	2.1	3800	0.090	0.28	0.011	0.20	0.76	0.11	0.018	0.11	0.25	0.34	3.1	
M1CBs	0.042	6.9	0.090	0.21	0.18	0.28	ND	0.047	0.055	0.052	0.14	0.084	0.22	
D2CBs	0.51	7400	3.0	10	1.3	9.2	0.17	0.14	0.11	0.14	1.0	7.2	5.8	
T3CBs	1.2	33000	2.9	7.7	1.8	4.8	0.66	0.24	0.20	0.34	1.5	1.6	51	
T4CBs	3.8	50000	2.2	6.7	0.94	2.8	1.3	0.28	0.28	0.54	1.2	1.7	46	
P5CBs	8.4	41000	1.5	2.7	0.38	2.3	3.1	0.29	0.16	0.47	0.70	1.5	29	
H6CBs	7.9	23000	0.55	1.3	0.056	0.99	2.4	0.32	0.072	0.34	1.0	1.5	17	
H7CBs	2.5	3200	0.22	0.62	0.0082	0.21	0.93	0.14	0.012	0.11	0.81	0.32	5.2	
O8CBs	0.51	390	0.046	0.15	ND	0.045	0.17	0.021	0.0051	0.021	0.22	0.053	0.93	
N9CBs	0.049	34	0.012	0.021	ND	0.057	0.018	0.0020	ND	0.0056	0.018	0.011	0.10	
D10CB	0.012	0.27	0.011	0.0093	ND	0.12	0.0090	0.00069	ND	0.0015	0.0054	0.0041	0.065	
Reference	This study													

(*1) as the sum of #170 and #190

(*2) as the sum of #31 and #28

(*3) as the sum of #90 and #101

(*4) as the sum of #138 and #160

Table 5-1 PCBs concentration in the samples (continued)

	MSWI(A)		MSWI(B)		MSWI(C)					Atmosphere		Bulk deposition	
	Emission gas	Fly ash	Emission gas	Fly ash	Bottom ash	Waste No.1	Waste No.2	Waste No.3		Aug. 1999	Jan. 2000	Aug. 1999	Jan. 2000
Unit	ng/m ³ N (*5)	ng/g	ng/m ³ N (*5)	ng/m ³ N (*5)	ng/g	ng/g-wet	ng/g-wet	ng/g-wet		pg/m ³	pg/m ³	pg/m ² /d	pg/m ² /d
#77	1.1	0.35	0.31	0.54	0.0084	0.048	0.048	0.032		1.4	0.41	96	42
#81	0.32	0.12	0.087	0.33	0.0034	0.0053	0.0038	<0.002		0.091	0.024	9.2	1.7
#126	2.1	0.50	0.28	0.75	0.0082	0.0047	0.0042	0.0025		0.072	0.065	21	7.4
#169	1.9	0.30	0.16	0.29	0.0025	0.0024	<0.002	<0.002		0.018	0.020	7.4	3.4
#105	0.79	0.25	0.16	0.38	0.0040	0.11	0.15	0.099		3.5	0.70	230	92
#114	0.20	0.069	0.039	0.21	0.0024	0.033	0.020	0.029		0.27	0.10	16	8.3
#118	0.72	0.26	0.21	0.61	0.0059	0.24	0.39	0.24		7.9	1.7	400	180
#123	0.18	0.053	0.036	0.15	<0.002	0.0067	0.011	0.0044		0.18	0.047	27	5.1
#156	1.4	0.26	0.16	0.51	0.0039	0.031	0.053	0.039		0.33	0.098	44	27
#157	0.52	0.19	0.098	0.32	0.0036	0.0095	0.012	0.0084		0.082	0.032	18	7.3
#167	0.45	0.16	0.076	0.27	0.0022	0.013	0.019	0.014		0.17	0.049	13	9.6
#189	1.6	0.33	0.21	0.60	0.0068	0.0029	0.0071	0.0045		0.017	0.034	7.7	5.7
#170	0.75	0.30	0.23	0.51	0.0056	0.043	0.054	0.032		0.26	0.090	24	48
#180	0.40	0.16	0.071	0.53	0.0030	0.11	0.13	0.093		0.79	0.16	55	100
#28	0.21	0.11	0.29	0.40	0.014	1.1	1.3	0.70		40 (*2)	51 (*2)	310 (*2)	610 (*2)
#52	0.17	0.055	0.16	0.25	0.011	0.44	0.56	0.23		24	18	410	320
#101	0.29	0.095	0.16 (*3)	0.49	0.0049	0.30	0.36	0.15		19	4.4	490	250
#138	0.45 (*4)	0.17 (*4)	0.12 (*4)	0.53	<0.002	0.23	0.30	0.17		6.0	1.1	440	210
#153	0.15	0.070	0.057	0.38	0.0041	0.29	0.35	0.22		7.7	1.0	260	190
M1CBs	3.0	1.3	1.6	5.5	0.11	0.13	0.12	0.55		0.72	1.2	65	150
D2CBs	2.2	1.6	2.7	3.2	0.12	2.6	2.7	1.7		25	32	660	960
T3CBs	4.7	1.5	2.6	3.5	0.10	2.9	3.6	1.9		130	180	990	2000
T4CBs	6.9	2.0	3.3	4.5	0.090	3.0	3.2	1.8		190	110	2500	2100
P5CBs	7.5	2.3	2.0	5.9	0.062	1.7	2.3	1.1		93	23	2900	1300
H6CBs	7.4	2.3	1.4	6.0	0.052	1.1	1.3	0.78		29	5.5	1500	980
H7CBs	5.3	2.6	0.95	5.3	0.046	0.40	0.50	0.33		4.3	1.0	190	420
O8CBs	5.3	4.0	0.85	2.7	0.021	0.047	0.048	0.040		0.56	0.30	40	140
N9CBs	4.7	5.9	0.67	2.0	0.020	0.014	0.015	<0.01		0.14	0.15	<20	25
D10CB	1.9	2.8	0.37	0.62	<0.01	0.033	0.025	<0.01		0.065	0.097	<20	19
Reference	9)	9)	9)	10)	10)	11)	11)	11)					

MSWI = municipal solid waste incinerator

(*1) as the sum of #170 and #190

(*2) as the sum of #31 and #28

(*3) as the sum of #90 and #101

(*4) as the sum of #138 and #160

(*5) corrected to 12% Oxygen

土壌試料については、試料 20g にクリーンアップスパイク ($^{13}\text{C}_{12}$ 体の各種 PCBs 異性体) を添加し、トルエン 150mL でソックスレー抽出を 16 時間行い、粗抽出液を濃縮、ヘキサン転溶後硫酸処理および多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行った。

シュレッターダスト試料については、試料 5g にクリーンアップスパイク ($^{13}\text{C}_{12}$ 体の各種 PCBs 異性体) を添加し、トルエン 150mL で 16 時間ソックスレー抽出を行った。粗抽出液の 1/5 程度を分取しビーカーに入れ、ヘキサン約 320mL をゆっくり加えプラスチックを析出させ、液をガラス繊維ろ紙 (GA100) で吸引ろ過しプラスチックを除去した。ろ液を濃縮、ヘキサン転溶後、硫酸処理、DMSO 処理¹³⁾および多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行った。

クリーンアップ後の試料については、アルミナカラムクロマトグラフィーにより分画を行った。試料溶液を濃縮後アルミナカラムに添加し、50%ジクロロメタン含有ヘキサン 200mL を流した。流下液にシリンジスパイク ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD のノナン溶液) を添加し 100 μL まで濃縮した。

濃縮液は HRGC/HRMS を用いて、PCBs を定量した。使用した装置は、GC は GC-14B (島津製作所製)、MS は CONCEPT32 (島津製作所/KRATOS ANALYTICAL 製) である。

5-3 結果と考察

分析結果を表 5-1 に示す。

5-3-1 主成分分析

主成分分析 (principal component analysis) とは、解析しようとしている多変数の値を、そこに含まれる情報の損失をできるだけ少なくして、より少数変数の総合的指標 (主成分) に縮約する手法である。

ここでは都市ごみ、環境媒体等の各種試料中の PCBs の異性体分布について主成分分析を適用し、その主成分について検討を行った。具体的には、表 5-1 に示した各種試料とカネクロール 4 製品⁵⁾について、各異性体濃度の全 PCBs 濃度に対する存在比を変数とし、相関行列法を用いて主成分分析を行った。ただし都市ごみ (塩素系プラスチック) および都市ごみ (厨芥：野菜) については定量下限値以下の値が多いため検討対象から除外した。また定量下限値以下の値は 0 として扱った。

まず、WHO(1997)¹⁴⁾で TEF が定義されている 12 異性体を変数として主成分分析を行った結果 (各主成分の寄与率、累積寄与率、固有ベクトル) を表 5-2 に、各データの第 1 主成分と第 2 主成分の主成分得点をプロットしたものを図 5-1 に示す。図 5-1 を見ると、第 1 主成分について

Table 5-2 Results of principal component analysis of 12 PCB congeners

Variable	Eigenvector			
	PC1	PC2	PC3	PC4
#77	0.337	-0.079	0.067	0.151
#81	0.330	-0.126	-0.004	-0.383
#126	0.356	-0.121	-0.041	0.172
#169	0.328	-0.094	-0.044	0.449
#105	0.084	0.608	0.152	0.307
#114	0.005	-0.179	0.974	-0.010
#118	-0.040	0.646	0.099	0.055
#123	0.282	0.258	0.079	-0.434
#156	0.346	0.124	-0.026	0.214
#157	0.359	-0.025	0.010	-0.063
#167	0.282	0.194	-0.038	-0.492
#189	0.356	-0.123	-0.036	0.147
Eigenvalue	7.396	2.218	0.971	0.536
Contribution	0.616	0.185	0.081	0.045
Cumulative contribution	0.616	0.801	0.882	0.927

* Variables were defined as congener concentration divided by total PCBs concentration.

は、排ガスや灰といった燃焼由来の試料で正の値を取り、カネクロール製品で負あるいは 0 に近い値となっている。ここから、第 1 主成分は燃焼系か製品系かを示す主成分と解釈できる。第 2 主成分については、土壌、都市ごみ (厨芥：魚)、沈着 (1999 年 8 月) といった 5~6 塩素

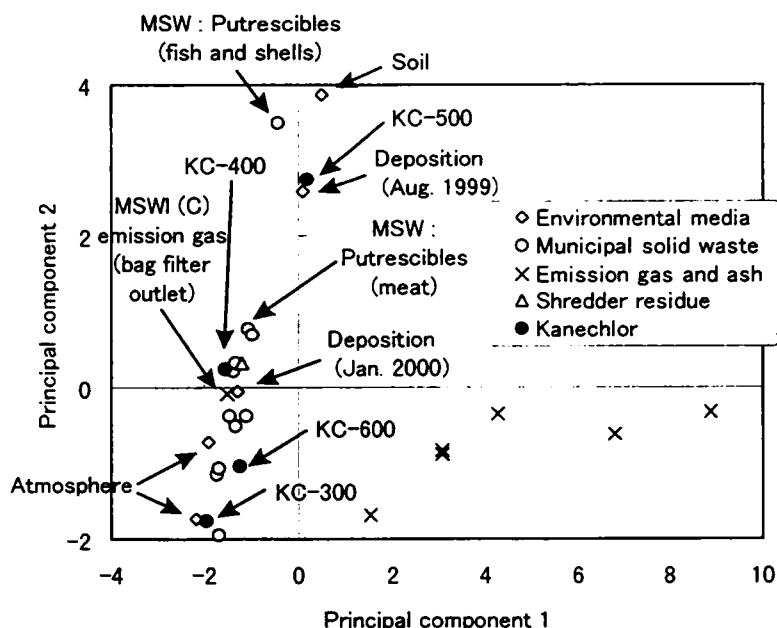


Figure 1 Principal component scores in the analysis of 12 congeners : PC1 vs PC2

化物にピークを持つ同族体分布を示す試料で大きな正の値を示している。またカネクロールについては KC-500 のみ正の大きな値を示している。また第3主成分については、#114 のみ+0.974 と高い正の固有ベクトルを持ち、他の異性体は固有ベクトルの絶対値が非常に小さい。異性体分布に関して、都市ごみ（紙：古紙）のみ#114 の割合が他の試料と比べ特に高い。この理由は不明であるが、第3主成分はこの#114 の特異的な高さを説明する主成分であろう。

次に、先の12異性体にジオルト異性体（#170、#180）および主要異性体（重複分を除いた5異性体）を加えた計19異性体を変数として主成分分析を行った。結果（各主成分の寄与率、累積寄与率、固有ベクトル）を表5-3に、各データの主成分得点をプロットしたものを図5-2および5-3に示す。図5-2を見ると、12異性体を変数とした場合（図5-1）と同様、第1主成分は燃焼由来の試料で正、カネクロール製品で負あるいは0に近い値となっており、第1主成分は燃焼系か製品系かを示す主成分と解釈できる。第2主成分については、土壌、都市ごみ（厨芥：魚）、

都市ごみ（厨芥：肉）、沈着（1999年8月）といった5～6塩素化物にピークを持つ同族体分布を示す試料で、12異性体の場合と同様に正の値を示している。

Table 5-3 Results of principal component analysis of 19 PCB congeners

Variable	Eigenvector			
	PC1	PC2	PC3	PC4
#77	0.309	-0.082	-0.114	0.036
#81	0.305	-0.073	-0.028	-0.023
#126	0.325	-0.078	-0.080	-0.080
#169	0.296	-0.064	-0.091	-0.095
#105	0.050	0.326	-0.384	0.115
#114	0.017	-0.107	0.063	0.897
#118	-0.062	0.377	-0.315	0.097
#123	0.256	0.222	-0.011	0.039
#156	0.310	0.090	-0.123	-0.067
#157	0.328	-0.021	-0.090	-0.008
#167	0.255	0.184	-0.077	-0.008
#189	0.325	-0.073	-0.066	-0.079
#170	0.234	0.167	0.379	-0.112
#180	0.019	0.252	0.527	-0.126
#28	-0.201	-0.231	-0.059	-0.229
#52	-0.227	-0.027	-0.348	-0.246
#101	-0.129	0.324	-0.288	-0.024
#138	-0.057	0.449	0.057	0.032
#153	-0.072	0.411	0.236	-0.030
Eigenvalue	8.741	4.541	2.234	1.070
Contribution	0.460	0.239	0.118	0.056
Cumulative contribution	0.460	0.699	0.817	0.873

* Variables were defined as congener concentration divided by total PCBs concentration.

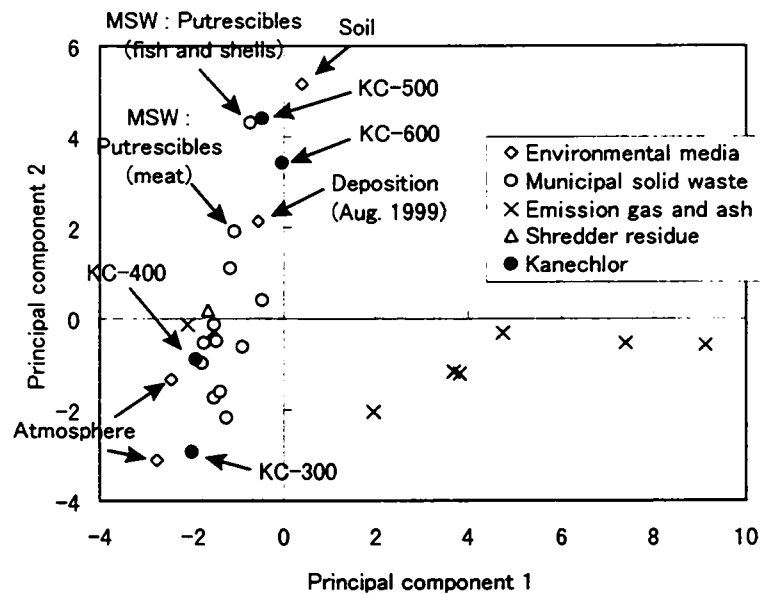


Figure 5-2 Principal component scores in the analysis of 19 congeners : PC1 vs PC2

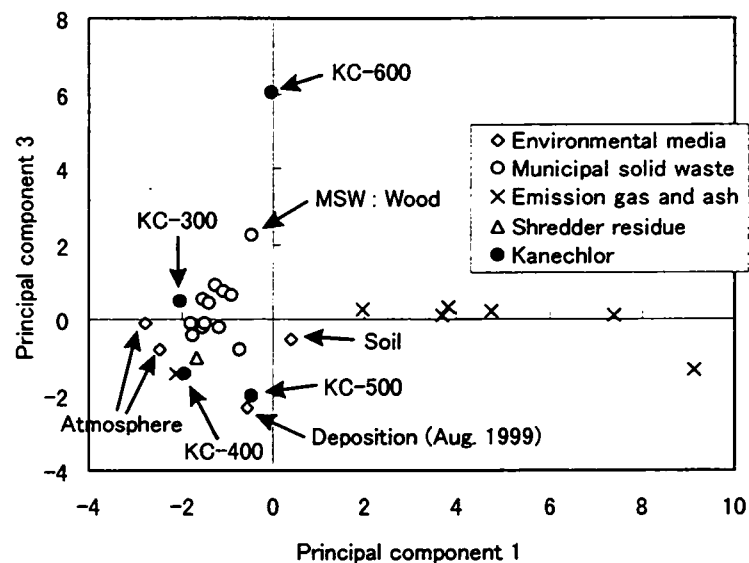


Figure 5-3 Principal component scores in the analysis of 19 congeners : PC1 vs PC3

またカネクロールについては KC-500、KC-600 といった高塩素化物で大きな正の値を示している。第2主成分の固有ベクトルに関して、3、4 塩素化物では負の値であり、5、6 塩素化物では #105、#118、#101、#138、#153 で $+0.32 \sim +0.45$ となっている。一方7 塩素化物では、#170 では $+0.17$ 、#180 では $+0.25$ と先の5、6 塩素

化物よりも小さい正の値となっている。第3主成分は固有ベクトルが6 塩素化物の#153、7 塩素化物の#170、#180 で大きな正の値を示しており、また5 塩素化物の#105、#118、#101 で大きな負の値を示している。PCBs はその置換塩素数により物性は大きく異なり、高塩素化物ほど脂溶性、土壌への吸着性が大きい^{15,16)}。これらか

ら、第 2 主成分および第 3 主成分は置換塩素数の違いを示す主成分と考えられる。第 4 主成分は#114 のみ高い正の固有ベクトルを持ち、12 異性体の場合の第 3 主成分に相当するものと考えられる。

5-3-2 重回帰分析による PCBs の由来の検討

前節の主成分分析において各種試料の PCBs 異性体分布から、燃焼系か製品系かを示す主成分と、高塩素化物か低塩素化物かを示す主成分が得られた。各種試料中の PCBs の、各主成分

Table 5-4 Partial regression coefficients of multiple regression analysis applied to 12 congeners

Dependent variable y	Intercept a ₀	Independent variables		
		Emission gas a ₁	KC-400 a ₂	KC-600 a ₃
MSWI (A) fly ash	0.082	0.637	0.069	-0.281
MSWI (C) fly ash	0.379	0.868	-0.089	-0.514
MSWI (C) bottom ash	0.174	0.418	0.219	-0.880
Soil	-0.171	0.094	2.103	1.817
MSW : Putrescibles (fish and shells)	-0.368	0.094	2.406	2.074
MSW : Putrescibles (meat)	-0.193	0.062	1.177	1.251
Atmosphere (August,1999)	-0.053	0.023	0.676	0.065
Automotive shredder residue	-0.040	0.024	0.856	0.614
MSWI (C) waste No.1	0.025	0.007	0.784	0.129

MSW = municipal solid waste

MSWI = municipal solid waste incinerator

Multiple regression equation is as follows:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

where

y : congener concentration of dependent variable divided by total PCBs concentration

x_i : congener concentration of independent variable divided by total PCBs concentration

Table 5-5 Partial regression coefficients of multiple regression analysis applied to 19 congeners

Dependent variable y	Intercept a ₀	Independent variables		
		Emission gas a ₁	KC-400 a ₂	KC-600 a ₃
MSWI (A) fly ash	0.063	0.661	-0.058	-0.007
MSWI (C) fly ash	0.310	0.895	-0.125	-0.003
MSWI (C) bottom ash	0.086	0.420	0.246	-0.010
Soil	0.157	0.279	0.505	0.668
MSW : Putrescibles (fish and shells)	0.070	0.208	0.730	0.574
MSW : Putrescibles (meat)	0.050	0.055	0.727	0.483
Atmosphere (August,1999)	-0.097	0.028	1.202	0.072
Automotive shredder residue	-0.003	0.032	1.043	0.173
MSWI (C) waste No.1	0.028	0.064	1.013	0.129

MSW = municipal solid waste

MSWI = municipal solid waste incinerator

Multiple regression equation is as follows:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

where

y : congener concentration of dependent variable divided by total PCBs concentration

x_i : congener concentration of independent variable divided by total PCBs concentration

の寄与の大きさについて検討するため、いくつかの試料について重回帰分析による検討を行った。

説明変数としては、19 異性体を変数とした主成分分析（図 5-2、5-3 参照）において、第 1 主成分得点が大きな正の値であった排ガス、第 2 および第 3 主成分の主成分得点が共に正の値であった KC-600、第 2 および第 3 主成分の主成分得点が共に負の値であった KC-400 の 3 つを仮定し、それらの異性体存在比を用いた。なお排ガスとしては、都市ごみ焼却炉(A)排ガス、都市ごみ焼却炉(B)排ガス、都市ごみ焼却炉(C)排ガス（ボイラ出口）の 3 つの異性体分布の平均値を使用した。目的変数として、第 1 主成分の主成分得点が大きい試料である都市ごみ焼却炉(A)飛灰、都市ごみ焼却炉(C)飛灰および同主灰、第 2 主成分の主成分得点が大きい試料である土壌、都市ごみ（厨芥：魚）および同（厨芥：肉）、両主成分得点ともに小さい試料である大気（1999 年 8 月）、シュレッターダスト、都市ごみ焼却炉(C)ごみ No.1 の計 9 試料について計算を行った。ある異性体の全 PCBs に対する存在比（単位は%）について、目的変数とする試料中の存在比（単位は%）を y 、排ガス、KC-400、KC-600 中の存在比（単位は%）をそれぞれ x_1 、 x_2 、 x_3 とし、

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3$$

という関係式を仮定し、各異性体をデータとして重回帰分析を行った。

WHO(1997)¹⁴⁾で TEF が定義されている 12 異性体をデータとして重回帰分析を行った場合の偏回帰係数を表 5-4 に、12 異性体にジオルト異性体（#170、#180）および主要異性体（重複分を除いた 5 異性体）を加えた計 19 異性体をデータとして重回帰分析を行った場合の偏回帰係数を表 5-5 に示す。表 5-4 および 5-5 から、いくつかの傾向が読み取れる。燃焼系試料（第 1 主成分の主成分得点が大きい試料）では、排ガスの偏

回帰係数（ a_1 ）が大きく、KC-400 や KC-600 の偏回帰係数（ a_2 、 a_3 ）は小さいあるいは負である。高塩素化物の割合が大きい試料（第 2 主成分の主成分得点が大きい試料）では、KC-400 の偏回帰係数（ a_2 ）と KC-600 の偏回帰係数（ a_3 ）が同程度の大きさであり、排ガスの偏回帰係数（ a_1 ）はそれらより小さい値となっている。低塩素化物の割合が大きい試料（両主成分得点ともに小さい試料）では、KC-400 の偏回帰係数（ a_2 ）が大きく、排ガスおよび KC-600 の偏回帰係数（ a_1 、 a_3 ）は小さい。このように、2 つの主成分得点の大きさの違いによって、重回帰分析の結果が各試料ごとに異なる傾向が見られた。

一部の試料について、重回帰分析の予測値と実測値の比較を図 5-4～5-6 に示す。縦軸の予測値は、各異性体について、説明変数に偏回帰係数の値をかけたものである。ただし算出の際には a_0 を 0 として、また負の偏回帰係数 a_i を 0 として扱った。また土壌および大気（1999 年 8 月）について、予測値を 100%とした場合の各説明変数の寄与の割合を図 5-7、5-8 に示す。各異性体ごとに各説明変数の寄与を見ると、主要異性体、#105、#170 では製品系の説明変数（KC-400、KC-600）の割合が大きく、ノンオルト Co-PCBs 異性体および#189 では燃焼系の説明変数（排ガス）の割合が大きい。このように、異性体ごとに各由来の寄与の大きさが異なるという結果が得られた。また TEQ で見ると燃焼系の説明変数の割合が大きいが、これは TEF が他の異性体と比べ大きい#126 異性体が TEQ に大きく寄与していることによる。一方、19 異性体の和、および全 PCBs で見ると、主要異性体と同様に製品系の説明変数の割合が大きい。

排ガスおよび製品の各寄与の大きさに関して、PCDD/Fs についても確認しておく。ここで検討した土壌および大気（1999 年 8 月）の PCDD/Fs 濃度はそれぞれ 11pgTEQ/g、0.042pgTEQ/m³ であり、ここからこれら試料の総 TEQ 濃度

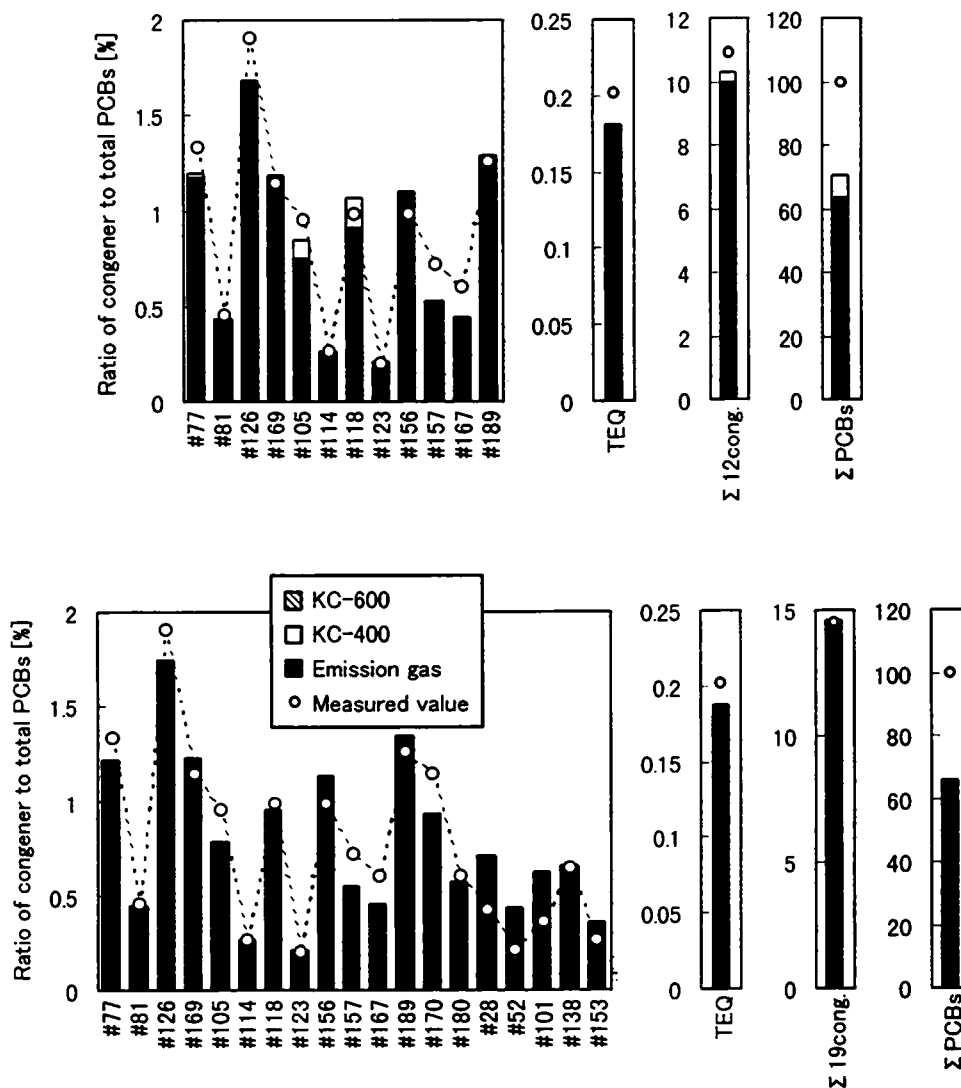


Figure 5-4 PCB congener profile of municipal solid waste incinerator (A) fly ash
 - estimated values with multiple regression analysis compared with measured values
 Upper graph shows the result of multiple regression analysis applied to 12 congeners, lower graph shows the result of analysis applied to 19 congeners. Estimated values (bar) showed in the graphs were calculated with the assumption that a_0 and a_i which has negative value were regarded as 0.

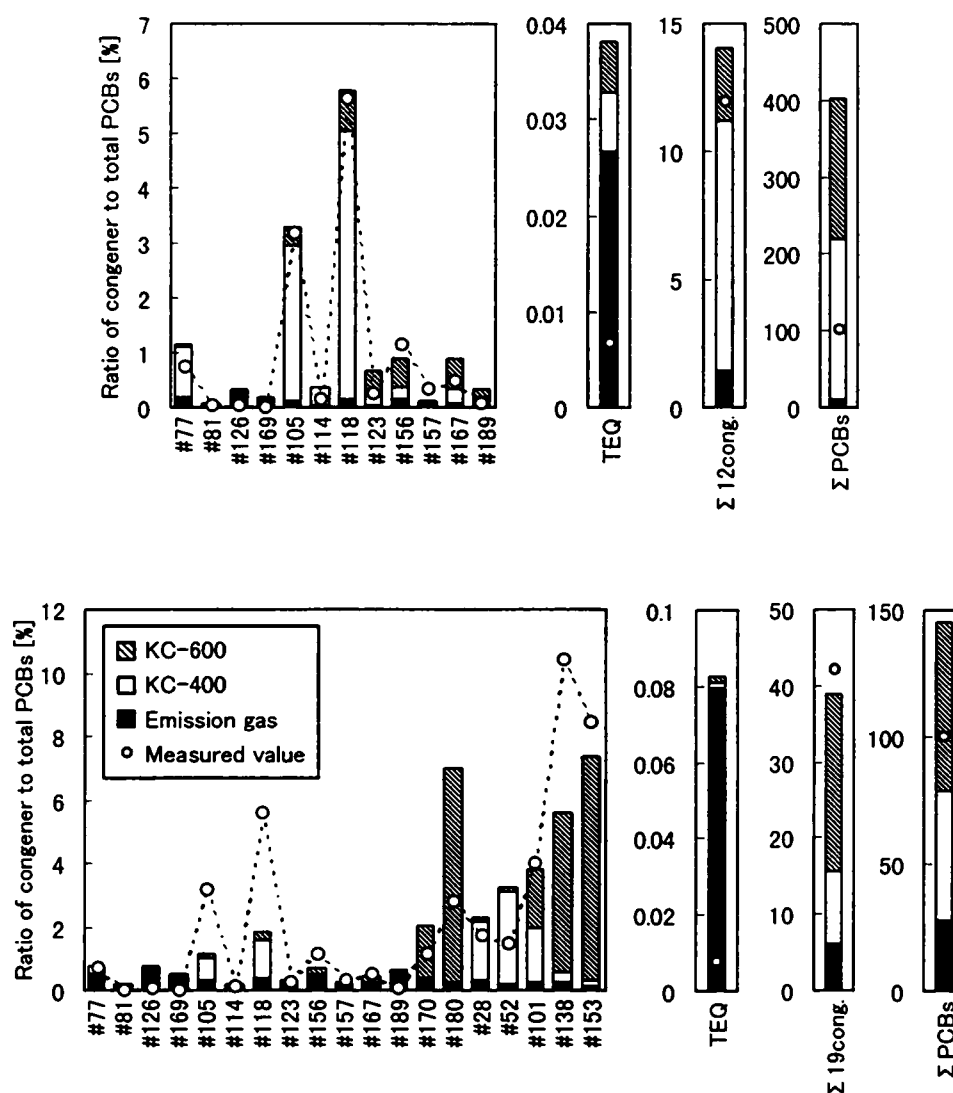


Figure 5-5 PCB congener profile of soil – estimated values with multiple regression analysis compared with measured values

Upper graph shows the result of multiple regression analysis applied to 12 congeners, lower graph shows the result of analysis applied to 19 congeners. Estimated values (bar) showed in the graphs were calculated with the assumption that a_0 and a_i which has negative value were regarded as 0.

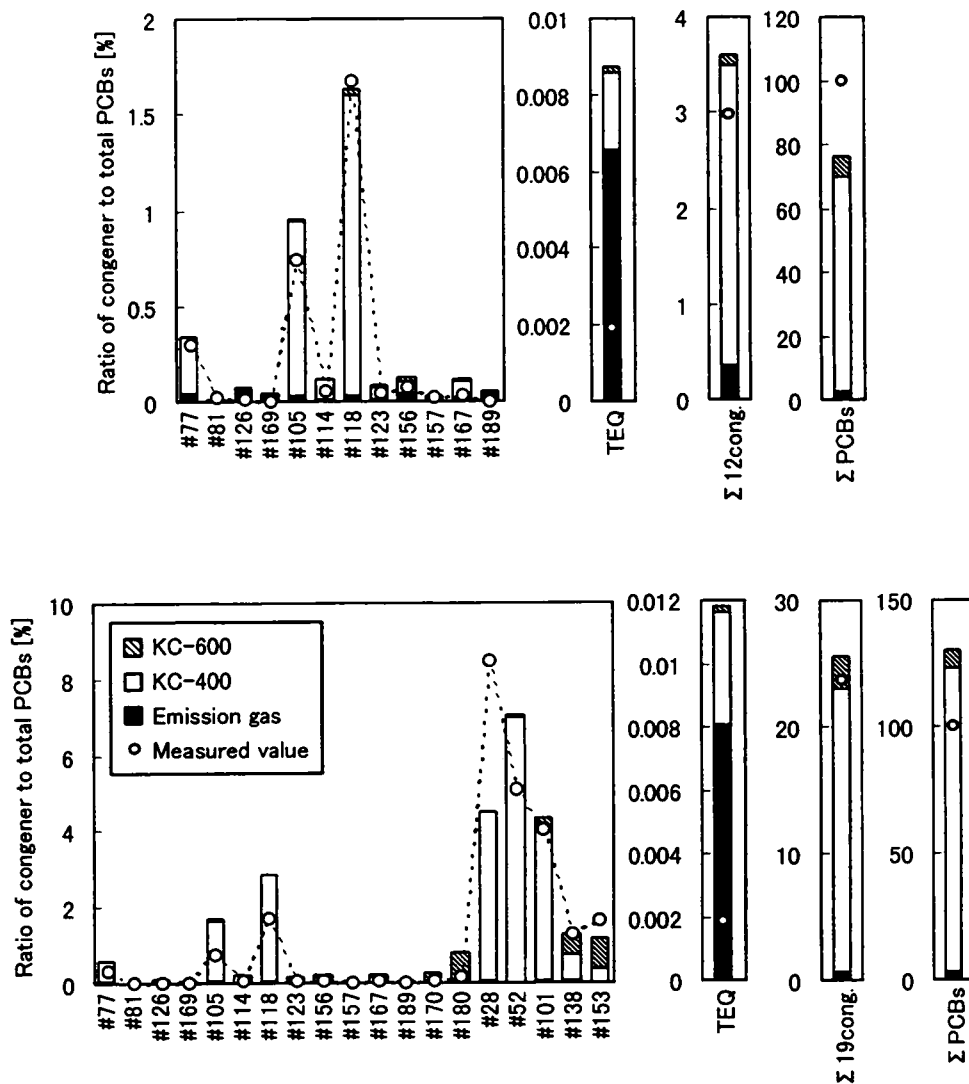


Figure 5-6 PCB congener profile of atmosphere (Aug. 1999) – estimated values with multiple regression analysis compared with measured values

Upper graph shows the result of multiple regression analysis applied to 12 congeners, lower graph shows the result of analysis applied to 19 congeners. Estimated values (bar) showed in the graphs were calculated with the assumption that a_0 and a_i which has negative value were regarded as 0.

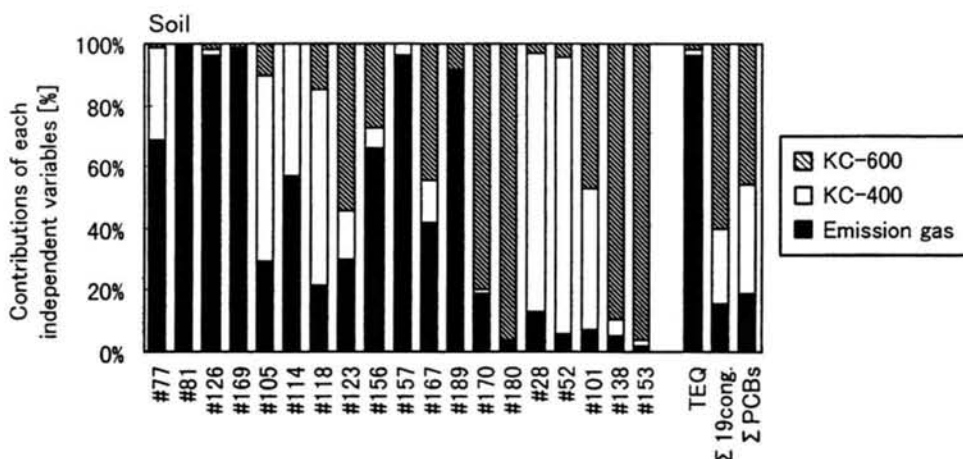


Figure 5-7 Contributions of each independent variables to estimated value of soil

This graph shows the result of multiple regression analysis applied to 19 congeners.

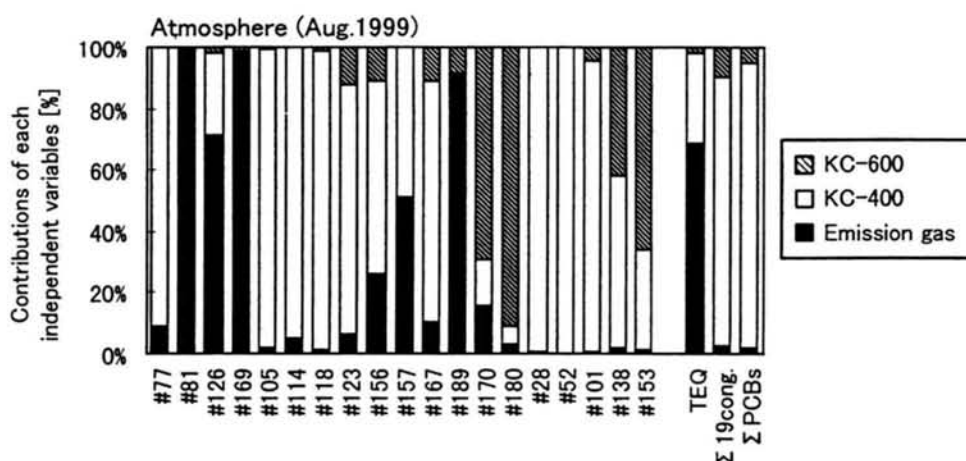


Figure 5-8 Contributions of each independent variables to estimated value of atmosphere (Aug. 1999)

This graph shows the result of multiple regression analysis applied to 19 congeners.

(PCDD/Fs と Co-PCBs の和として) に占める Co-PCBs の割合はそれぞれ 13%、18%となる。環境庁 17)の緊急全国一斉調査結果によると、大気中の Co-PCBs の総 TEQ 濃度に占める割合は平均 5.7%で、8 割以上の地点でその割合が 10%以下であり、また土壌についてはその割合は平均 7.7%であり 8 割以上の地点で 20%以下であった。都市ごみ焼却に関して、ここで検討した都市ごみ焼却炉 (C) の排ガス (ボイラ出口)、排ガス

(バグフィルタ出口)、飛灰、主灰について、TEQ 濃度に占める Co-PCBs の割合はそれぞれ 6.2%、3.0%、6.5%、6.6%となる。既存研究においても、飛灰および排ガスで 3~6%程度となることが知られている 9)。一方 PCB 製品に関しては、Wakimoto ら 18)によるカネクロール中の PCDD/Fs 濃度と高菅ら 5)によるカネクロール中 Co-PCBs 濃度から計算すると、カネクロールの総 TEQ 濃度に占める Co-PCBs の割合は KC-300

で 86%、KC-400 で 98%、KC-500 で 99%、KC-600 で 99.5%となる。これらから、ここで検討した土壌および大気については、総 TEQ に占める Co-PCBs の割合の傾向は製品よりも排ガスに近いと言える。

このように重回帰分析によりいくつかの知見が得られたが、この結果には不確実性もある。ここでは変数として「全 PCBs に占める存在比」を使用している。また各種試料中の PCBs を排ガス、KC-400、KC-600 の線形結合と仮定している。これらの仮定からは各偏回帰係数の和 ($a_1 + a_2 + a_3$) が 1 になることが予想される。しかし、計算結果では各偏回帰係数の和は 2~3 となっており、一部の結果では負の偏回帰係数も見られる。また切片 (a_0) も見られる。また予測値に関しても、主要異性体のような存在比の大きい異性体の影響のため、ノンオルト異性体のような存在比の小さい異性体の予測値と実測値の一致性が悪い。説明変数の選択や計算法のさらなる検討も必要であろう。

またここでは PCBs の由来として排ガス、KC-400、KC-600 を仮定している。しかし、PCBs の由来についてはさらなる検討が必要と考えられる。PCBs 製品の製造量に関して見ると、KC-300 および KC-500 の割合が KC-400 や KC-600 より多い¹⁹⁾。また環境中の PCBs が、時間の経過により揮発拡散、分解等で異性体分布の変化を起こすことも考えられる。このことに関し、Lead ら²⁰⁾はイギリスの近年(1993 年)に採取した土壌および保存土壌(1951~74 年に採取され保存されていたもの)中の PCBs 濃度の比較結果を報告している。彼らは土壌中 PCBs の同族体分布に関して、近年の土壌では高塩素化物(5、6 塩素化物)が支配的であったが、保存土壌ではより低塩素化物(3、4 塩素化物)が支配的であったことを示している。よって現在の異性体分布から発生源を検討するためには、環境中での分布変化についても考慮する必要がある

ろう。

5-4 まとめ

各種試料中の PCBs の由来について検討するため、環境媒体、都市ごみ、燃焼系試料(排ガス、灰)、カネクロール中の PCBs の異性体分布(コプラナー PCBs および主要異性体(#28, #52, #101, #118, #138, #153, #180))について主成分分析、重回帰分析を適用した。

主成分分析の結果、第 1 主成分は燃焼由来の試料で正、カネクロール製品で負あるいは 0 に近い値となっており、ここから第 1 主成分は燃焼系か製品系かを示す主成分と解釈された。第 2、第 3 主成分は高塩素化物が多い同族体分布を示す試料で正の値を示したこと、置換塩素数の違いを示す主成分と解釈された。

このようにして得られた主成分に関して、各種試料中の PCBs の各主成分の寄与の大きさについて検討するため、排ガス、KC-400、KC-600 を説明変数として、いくつかの試料について重回帰分析による検討を行った。その結果、燃焼系試料では排ガスの偏回帰係数が大きく KC-400 や KC-600 の偏回帰係数は小さい、高塩素化物の割合が大きい試料では KC-400 の偏回帰係数と KC-600 の偏回帰係数が同程度の大きさであり排ガスの偏回帰係数はそれらより小さい、低塩素化物の割合が大きい試料では KC-400 の偏回帰係数が大きく排ガスおよび KC-600 の偏回帰係数は小さい、など 2 つの主成分得点の大きさの違いによって各試料ごとに重回帰分析の結果が異なる傾向が見られた。また各説明変数の寄与を各異性体ごとに見ると、主要異性体、#105、#170 では製品系の説明変数(KC-400、KC-600)の割合が大きく、ノンオルト Co-PCBs 異性体および#189 では燃焼系の説明変数(排ガス)の割合が大きい、など異性体ごとに各由来の寄与の大きさが異なる結果が得られた。

第5章の参考文献

- 1) Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N., Shiozaki, K., "Coplanar PCBs and PCDDs/PCDFs in municipal waste incineration", *Chemosphere*, 27, 233-240 (1993)
- 2) Boers, J.P., de Leer, E.W.B., Gramberg, L., de Koning, J., "Levels of coplanar PCBs in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples", *Organohalogen compounds*, 11, 233-236 (1993)
- 3) Schoonenboom, M.H., Tromp, P.C., Olie, K., "The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly-ash model system", *Organohalogen compounds*, 11, 277-280 (1993)
- 4) Miyata, H., Aozasa, O., Mase, Y., Ohta, Y., Khono, S., Asada, S., "Estimated annual emission of PCDDs, PCDFs and non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerators in Japan", *Chemosphere*, 29, 2097-2105 (1994)
- 5) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅, "各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法", *環境化学*, 5, 647-675 (1995)
- 6) Alcock, R.E., Behnisch, P.A., Jones, K.C., Hagenmaier, H., "Dioxin-like PCBs in the environment- human exposure and the significance of sources", *Chemosphere*, 37, 1457-1472 (1998)
- 7) 益永茂樹, 桜井健郎, 中西準子, "東京湾と霞ヶ浦流域におけるダイオキシン類の収支", *横浜国立大学環境科学研究センター紀要*, 24, 1-10 (1998)
- 8) Masunaga, S., "Comprehensive analysis of dioxin and co-PCB behaviors in Lake Shinji basin", 第3回 化学物質のリスク評価・リスク管理に関する国際ワークショップ, 80-89, 2000年1月27-28日, 横浜
- 9) Sakai, S., Ukai, T., Takatsuki, H., Nakamura, K., Kinoshita, S., Takasuga, T., "Substance flow analysis of coplanar PCBs released from waste incineration processes", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 1, 62-74 (1999)
- 10) Sakai, S., Hayakawa, K., Takatsuki, H., Kawakami, I., "Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux", *Environ. Sci. Technol.*, 投稿中
- 11) 早川健一, 酒井伸一, 高月紘, "コプラナー PCBs の日本における環境中存在量および移動量の試算", 第9回 環境化学討論会 講演要旨集, 100-101, 2000年6月20-22日, 札幌
- 12) JIS K 0311, 「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」(1999)
- 13) Larsen, B., Tilio, R., Kapila, S., "A DMSO-based cleanup procedure for determination of PCBs in waste oil", *Chemosphere*, 23, 1077-1084 (1991)
- 14) Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., Zacharewski, T., "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife", *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792 (1998)
- 15) Shiu, W.Y., Mackay, D., "A critical review of aqueous solubilities, vapor pressure, Henry's Law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated

- biphenyls", *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 15, 911-929 (1989)
- 16) Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C.,
Illustrative handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: volume I, pp.324-668, Lewis publishers, Chelsea (1992)
- 17) 環境庁, "ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について (平成 10 年度実施)", 1999 年 9 月 24 日
- 18) Wakimoto, T., Kannan, N., Ono, M.,
Tatsukawa, R., Masuda, Y., "Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzofurans in Japanese and American polychlorinated biphenyls", *Chemosphere*, 4, 743-750 (1988)
- 19) 厚生省環境衛生局, "PCB 関係資料", 官公庁公害専門資料, 7(3), 34-57 (1972)
- 20) Lead, W.A., Steinnes, E., Bacon, J.F.,
Jones, K.C., "Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends", *Sci.Total Environ.*, 193, 229-236 (1997)

第6章 異性体分布から見た大気中コプラナーPCBsの発生源とその寄与に関する考察

6-1 はじめに

因子分析とは、多変量データについて、その多変量の背後にありそれらを決定している本質的な要因（因子）を探り出す手法である。多数の変量をより少数の変量に縮約するという観点からは主成分分析と非常によく似ているが、因子分析には軸の回転の自由度があり、軸の回転により因子を説明しやすく変形することが可能である。

コプラナーPCBs (Co-PCBs) の発生源として PCB 製品、燃焼がある。両者はそれぞれ異性体分布が異なることが知られている¹⁾。

第5章において、各種試料中の PCBs の由来について検討するため、環境媒体、都市ごみ、燃焼系試料（排ガス、灰）、カネクロール中の PCBs の異性体分布について主成分分析を用いて検討を行った。第5章の主成分分析の結果、燃焼系か製品系かを示す主成分と置換塩素数の大小を示す主成分が得られたが、これはデータ数が29、特に環境媒体に限れば土壌1データ、大気2データ、沈着2データと決して多いとは言えないデータ数による結果である。

よってここでは、検討対象を環境媒体に限定し、かつできるだけ多くのデータで検討することを目的とし、大気、沈着、土壌等の環境媒体中の Co-PCBs について環境庁の「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」²⁾の測定結果に因子分析を適用した。

6-2 計算方法

6-2-1 使用したデータ

ここでは、WHO (1997) ³⁾で TEF が定義されている Co-PCBs12 異性体の他、ジオルト異性体（#170、#180）についても検討対象とした。また 2,3,4,7,8-PeCDF についても検討対象とした。

環境媒体中の濃度として、環境庁の「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」の結果として Web サイト上で公表されているデータ (csv ファイル) を用いた。PCB 製品中の濃度として、高菅ら⁴⁾による KC-300、KC-400、KC-500、KC-600 の報告値を用いた。またカネクロール製品中の 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度としては Wakimoto ら⁴⁾の報告値を用いた。燃焼排ガスおよび灰中の濃度として、Sakai ら⁵⁾による都市ごみ焼却炉 No.1 の排ガスおよび飛灰の報告値、Sakai ら⁶⁾による都市ごみ焼却炉の排ガス、飛灰、主灰の報告値、鶴飼⁷⁾、山根⁸⁾、大西⁹⁾によるキルン炉における模擬都市ごみ燃焼実験の排ガスおよび残渣の報告値、真名子¹⁰⁾によるキルン炉における廃木材燃焼実験の排ガスおよび残渣の報告値を用いた。

各種データについては、濃度の絶対値の影響を排し純粋に異性体分布のみについて検討するため、各試料の各異性体濃度をその試料における14種の Co-PCBs 異性体濃度の和で割ることにより、14 異性体の和に対する存在比（単位は無次元）に換算して用いた。また 2,3,4,7,8-PeCDF についても、14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和に対する存在比（単位は無次元）に換算した。また値が定量下限値未満 (ND) として報告されているものは0として取り扱った。

6-2-2 データ詳細

大気、沈着（降下ばいじん）、土壌、底質（公共用水域底質）のデータのうち、Co-PCBs 濃度が報告されているものを使用した。また大気、沈着については各季節ごとおよび季節平均の値が報告されているが、季節平均の値は用いなかった。

大気：Co-PCBs 濃度が報告されている 401 データから、#169 濃度が ND でありかつ「#81 濃度

か#126 濃度のどちらか」が ND であったデータをカットした。さらに、モノオルト異性体の濃度が軒並み ND であった 2 データ（札幌市、中小都市、北区、春）（岩手県、発生源、水沢市、春）をカットした。このようにして得られた 327 データを因子分析に用いた。

沈着：Co-PCBs 濃度が報告されている 206 データから、#169 濃度が ND でありかつ「#81 濃度か#126 濃度のどちらか」が ND であったものをカットした。さらに、モノオルト異性体の濃度が軒並み ND であった 1 データ（千葉市、発生源、若葉区、夏）をカットした。このようにして得られた 182 データを因子分析に用いた。

土壌：Co-PCBs 濃度が報告されている 286 データから、#169 濃度が ND でありかつ「#81 濃度か#126 濃度のどちらか」が ND であったもの、および#77 濃度が ND であったものをカットした。さらに、明らかに異性体分布がおかしい（#169 が 63pg/g で他が 5pg/g 以下という分布）1 データ（三重県、重点地域、久居市、夏）をカットした。このようにして得られた 146 データを因子分析に用いた。

底質：Co-PCBs 濃度が報告されている 205 データから、#169 濃度が ND でありかつ「#81 濃度か#126 濃度のどちらか」が ND であったものをカットした。さらに、異性体濃度が全般的に低い 2 データ（岐阜県、中小都市、益田郡萩原町、夏）（名古屋市、大都市、守山区、夏）をカットした。このようにして得られた 74 データを因子分析に用いた。

燃焼：報告されているデータから、#169 濃度が ND でありかつ「#81 濃度か#126 濃度のどちらか」が ND であったものをカットした。このようにして得られた灰 9 データと排ガス 11 データを因子分析に用いた。

6-2-3 因子分析

大気、沈着、土壌、底質、排ガス、灰、カネ

クロールの各試料をデータとし、15 種（Co-PCBs 14 種+PCDF 1 種）の各異性体（14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和に対する存在比として）を変量とし、因子分析を行った。

本計算における変量に関して、Co-PCBs 異性体については 14 異性体を検討対象としており変量は 14 個あるが、14 異性体の和で割ることにより各異性体の存在比として変換しているためその自由度は 13 となっている。このため変量間の相関行列が特異となり逆行列が存在しない。よって因子抽出法として主因子法が使用できないため、ここでは因子抽出法としては主成分分析法を用いた。回転はバリマックス法を、因子得点の推定には回帰法を用いた。また抽出因子数については固有値が 1 以上であるものとした。計算には SPSS 8.0J for Windows を使用した。

6-3 結果と考察

6-3-1 2,3,4,7,8-PeCDF

今回、燃焼発生源について検討するため、その指標として 2,3,4,7,8-PeCDF について検討した。この異性体は排ガスや環境媒体中の PCDD/Fs に関してその TEQ 濃度とよい相関があることが知られている¹¹⁾。また 2,3,4,7,8-PeCDF はカネクロール製品にも不純物として含まれていることが知られている⁴⁾。

ここでは検討する各種試料について、濃度の絶対値の影響を排するため、2,3,4,7,8-PeCDF 異性体濃度をその試料における 14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和で割ることにより、14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和に対する存在比（単位は無次元）を算出した。各種試料の 2,3,4,7,8-PeCDF の存在比をプロットしたものを図 6-1 に示す。大気、沈着、土壌、底質については、各試料のうち 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度が ND であったものを除いたものの最小値、各種パーセンタイル値、最大値をプロットしてある。排ガス、灰、カネクロール製品については全ての値をプロットし

である。図 6-1 から、環境媒体、燃焼系試料、カネクロール製品のそれぞれで 2,3,4,7,8-PeCDF 存在比が大きく異なることが読み取れる。Co-PCBs の発生源について見ると、排ガスおよび灰では 0.1~0.3 程度の大きな割合を示し、一方カネクロール製品では 10^{-5} ~ 10^{-6} 程度と非常に小さな割合を示す。環境媒体に関しては燃焼系試料とカネクロール製品の間を示し、25 パーセンタイル値~75 パーセンタイル値は底質以外で 0.1~0.01 程度、底質で 0.01~0.001 程度となっている。

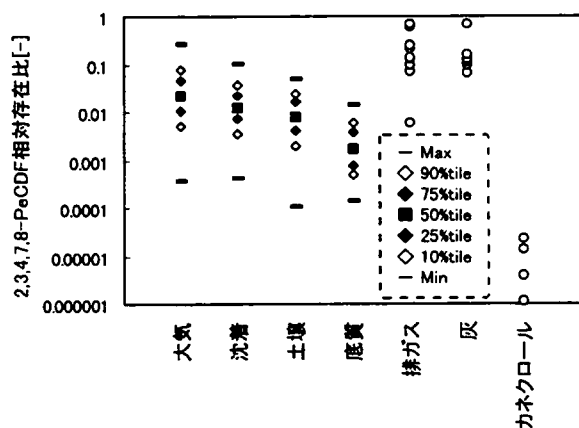


図 6-1 各種試料中の 2,3,4,7,8-PeCDF の Co-PCBs に対する存在比
値は 2,3,4,7,8-PeCDF 異性体濃度をその試料における 14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和で割ったもの

6-3-2 因子分析: 因子の解釈

6-3-2-1 因子数

回転前の固有値のスクリープロットを図 6-2 に示す。固有値が 1 以上であった因子は 4 つあった。

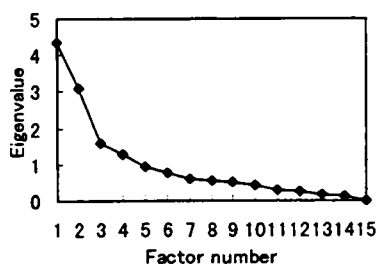


図 6-2 回転前の固有値のスクリープロット

6-3-2-2 各因子の解釈

得られた因子負荷行列を表 6-1 (回転前)、表 6-2 (回転後) に、回転後の因子負荷ベクトルのプロットを図 6-3 に、推定された因子得点を図 6-4、6-5 に示す。

表 6-1 回転前の因子負荷行列

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
#77	0.080	0.553	-0.360	-0.377
#81	0.408	0.534	-0.330	0.013
#126	0.816	0.420	-0.055	-0.004
#169	0.809	0.263	0.063	0.059
#105	-0.561	0.407	0.406	0.164
#114	0.099	0.416	-0.264	0.346
#118	-0.690	0.443	0.317	0.098
#123	-0.073	-0.161	-0.429	0.672
#156	0.498	-0.201	0.651	0.186
#157	0.628	-0.095	0.556	0.039
#167	0.133	-0.406	-0.105	0.645
#189	0.870	0.111	0.103	0.025
#170	0.394	-0.804	-0.116	-0.140
#180	0.119	-0.858	-0.218	-0.258
23478PeCDF	0.675	0.295	-0.117	0.026

表 6-2 バリマックス回転後の因子負荷行列

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
#77	0.432	-0.140	-0.499	-0.358
#81	0.696	-0.125	-0.245	-0.004
#126	0.897	0.039	0.183	-0.078
#169	0.781	0.094	0.333	-0.022
#105	-0.327	-0.747	0.037	-0.076
#114	0.383	-0.294	-0.213	0.307
#118	-0.393	-0.775	-0.115	-0.118
#123	-0.011	0.032	-0.198	0.792
#156	0.144	0.068	0.849	0.011
#157	0.322	0.121	0.763	-0.117
#167	-0.055	0.198	0.219	0.721
#189	0.738	0.233	0.426	-0.031
#170	-0.091	0.870	0.247	0.096
#180	-0.321	0.872	0.034	0.031
23478PeCDF	0.733	0.090	0.111	-0.003

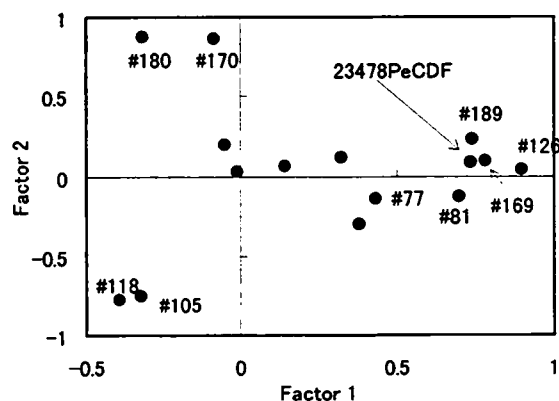


図 6-3 回転後の因子負荷ベクトルのプロット

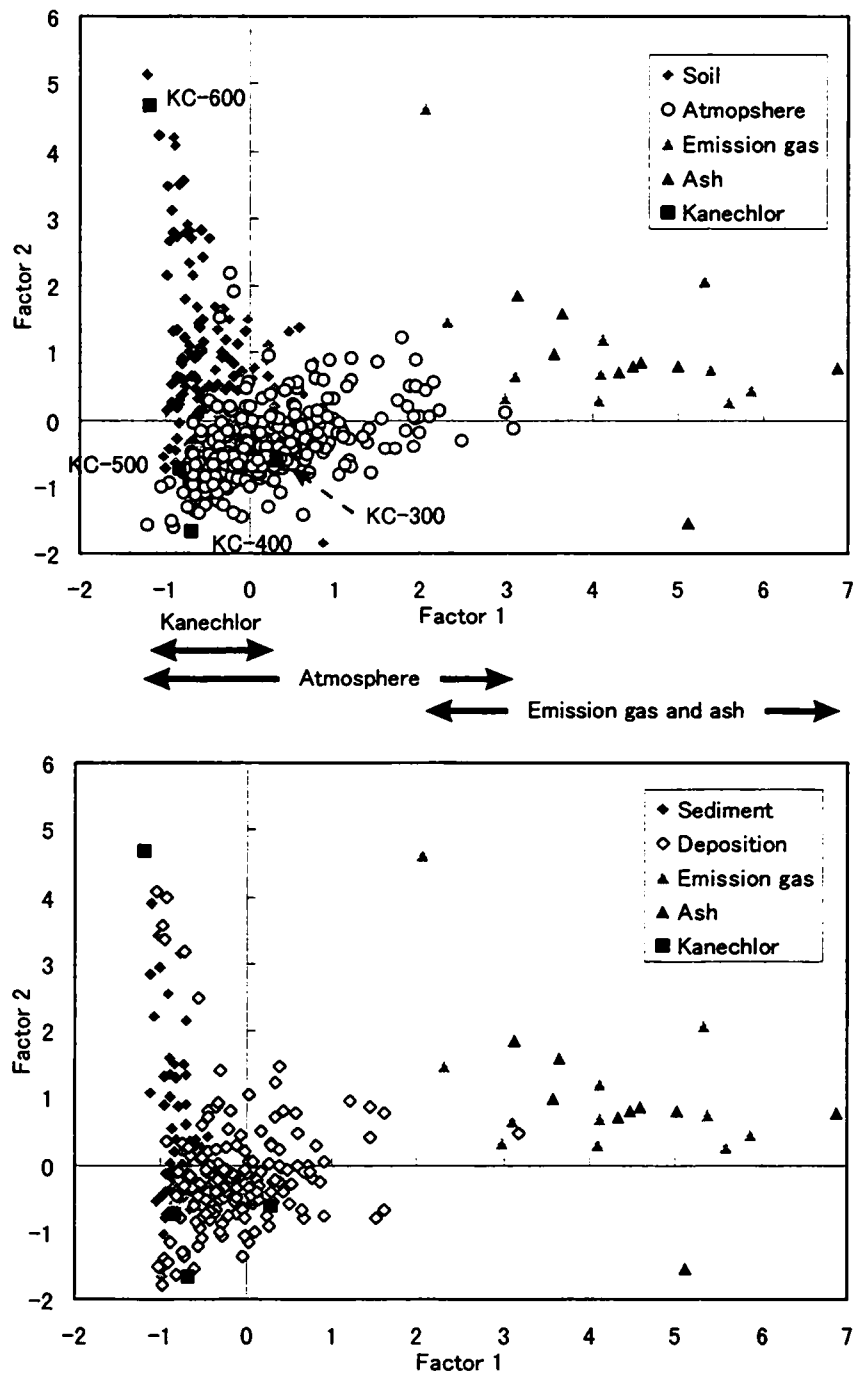


図 6-4 因子 1 および因子 2 に関する因子得点推定値のプロット
見やすくするためグラフを 2 つに分けてある

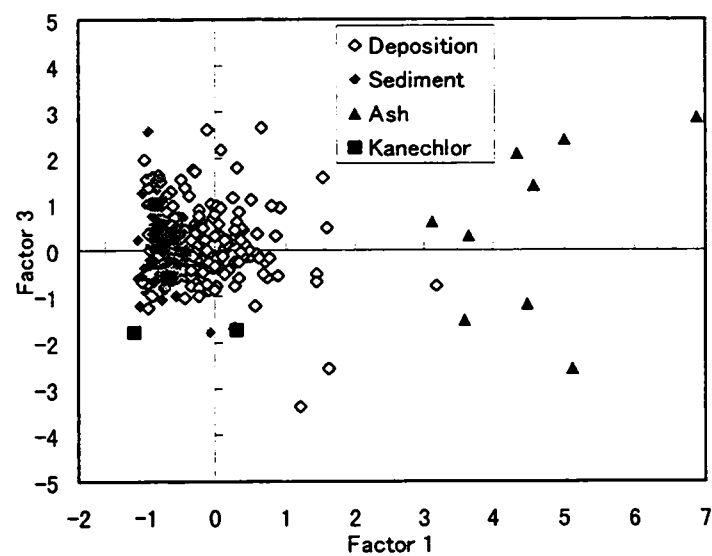
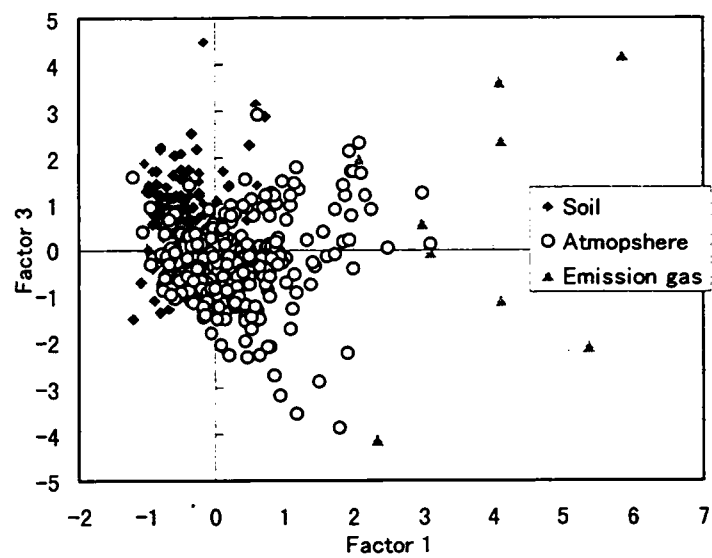


図 6-5 因子 1 および因子 3 に関する因子得点推定値のプロット
見やすくするためグラフを 2 つに分けてある

まず第 1 因子について検討する。因子得点のプロット（図 6-4）を見ると、第 1 因子は排ガス、灰といった燃焼系試料で大きな正の値を示し、カネクロール製品で負の値あるいは 0 に近い値を示している。また因子負荷量（表 6-2）で見ると、2,3,4,7,8-PeCDF が+0.733 と高い正の値を示している。これらから、この因子は燃焼由来の大きさを表わす因子と解釈できる。また因子負荷ベクトルのプロット（図 6-3）を見ると、#81、#126、#169、#189 異性体が 2,3,4,7,8-PeCDF と非常に近いところにプロットされており、これらの Co-PCBs 異性体は 2,3,4,7,8-PeCDF とよく似た挙動を示すことが読み取れる。ここから、これらの Co-PCBs 異性体は燃焼由来の寄与が大きいことが示唆される。

次に第 2 因子について検討する。因子得点のプロット（図 6-4）を見ると、大気より土壌、底質といった吸着性の大きい環境媒体で全体的に因子得点が高い傾向が見られる。また因子負荷量（表 6-2）で見ると、#105 および #118 で大きな負の値、#170 および #180 で大きな正の値となっている。PCBs はその置換塩素数により物性は大きく異なり、高塩素化物ほど脂溶性、土壌への吸着性が大きい^{12,13)}。これらから、第 2 因子は置換塩素数の違いを示す因子と解釈できる。

第 3 因子については、因子負荷量（表 6-2）を見ると #156、#157 で大きな正の値となっている。第 3 因子の因子得点のプロット（図 6-5）を見ても、環境媒体の違いによらず 0 を中心に均等に分布していることが読み取れる。この因子は #156、#157 の変動を説明する項と言えるが、その詳細は不明である。

第 4 因子については、因子負荷量（表 6-2）を見ると #123 および #167 で大きな正の値となっている。DB-5 カラムを用いた GC/MS による PCBs 分析に関して、#123 は #118 と、#167 は #128 とそれぞれ溶出時間が非常に近い。第 4 因子はこのような、GC カラムにおける分離の不

十分さに起因する変動を説明する項と推定されるが、本結果だけではこれ以上の説明は困難である。

6-3-3 因子分析:各因子の寄与の大きさ

6-3-3-1 因子 1 の大きさ

因子 1 の因子得点に関して（図 6-4）、カネクロール製品と燃焼系試料（排ガスおよび灰）ではその傾向が大きく異なっており、カネクロール製品では因子得点が -1~0 の範囲に、排ガスおよび灰では +2~+7 の範囲に分布している。一方大気では、因子得点はちょうど両者の中間を示し、-1~+3 の範囲に広がって分布している。ここから、今回用いた大気に関するデータに関しては、カネクロール製品に非常に近い分布を示すものから排ガスや灰に近い分布を示すものまで連続的に存在していることが読み取れる。一方、土壌および底質では因子得点が高いものでも最大 1 程度と、大気と比べカネクロール製品に近いところに分布が偏っている傾向が見られる。これらについては、大気と比べ燃焼の影響を受けているものが少ないと読み取れるが、これはむしろ土壌、底質といった吸着性のある媒体が「シンク」として過去に放出された製品 PCB を相対的に多く含んでいることにより燃焼の影響が小さく見えることによるものと推定される。

6-3-3-2 因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度との関係

ここでは、因子 1 の因子得点が広く分布している大気について検討する。

大気に関して、因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF の存在比（2,3,4,7,8-PeCDF 濃度を 14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和で割ったもの）をプロットしたものを図 6-6 に、因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF の実測濃度をプロットしたものを図 6-7 に示す。

図 6-6 から、2,3,4,7,8-PeCDF の存在比と因子

1 得点に相関が見られる。一方図 6-7 から、2,3,4,7,8-PeCDF の濃度の絶対値と因子 1 得点には相関がほとんど見られない。因子 1 は燃烧系由来の相対的な寄与を表わすものであり、燃烧排ガスによる大気汚染の絶対的な度合いを表わすものではない、ということを示す結果であろう。

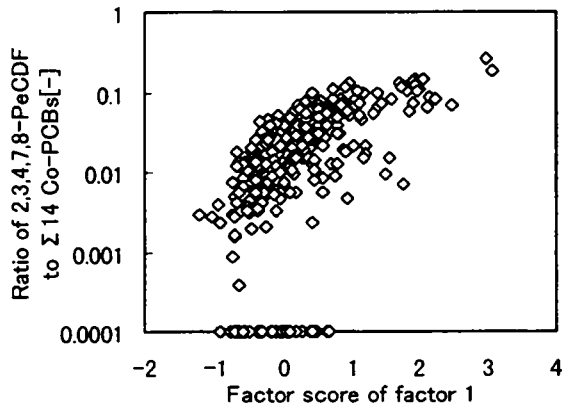


図 6-6 大気に関する、因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF の存在比のプロット

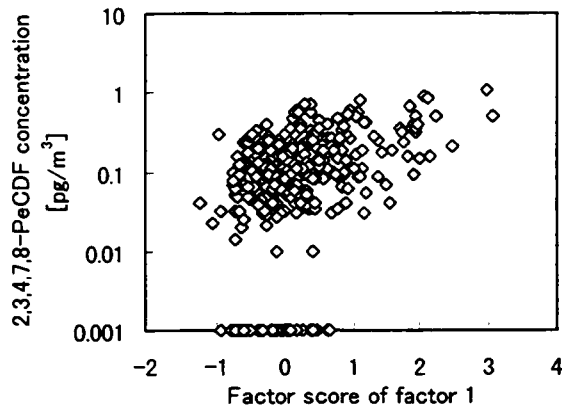


図 6-7 大気に関する、因子 1 得点と 2,3,4,7,8-PeCDF の実測濃度のプロット

6-3-3-3 重回帰分析を用いた各由来の寄与

大気中の Co-PCBs に関して、燃烧系由来と製品系由来の各寄与の大きさについて検討するため、大気の一部について重回帰分析を用いて検討を行った。

重回帰分析 (multiple regression analysis) とは、複数の説明変数を用いて目的変数を説明し

ようとする手法である。目的変数を y 、説明変数を $x_i (i=1,2,\dots,n)$ とした時、

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$$

で記述される関係を仮定し、最も適切な偏回帰係数 a_i を算出するものである。

説明変数として、燃烧由来として排ガスを、製品由来としてカネクロール製品を仮定し使用した。排ガスについては、因子分析で用いた排ガス 11 データの異性体分布の平均値を使用した。カネクロールについては、因子 2 の因子得点が最大であった KC-600 と最小であった KC-400 を使用した。目的変数として、大気のうち第 2 因子の因子得点が -0.3 以上で -0.3 以下であったもの (計 82 データ) についてそれぞれ計算を行った。ある異性体の存在比について、目的変数とする試料中の存在比を y 、排ガス、KC-400、KC-600 中の存在比をそれぞれ x_1 、 x_2 、 x_3 とし、

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

という関係式を仮定し、14 種の Co-PCBs 異性体および 2,3,4,7,8-PeCDF をデータとして重回帰分析を行った。

結果を図 6-8 に示す。図 6-8 は重回帰分析を行った 82 データについて、横軸に因子 1 の因子得点を、縦軸に a_1 (排ガスの偏回帰係数) および a_2 (KC-400 の偏回帰係数) をプロットしたものである。

図 6-8 から、因子 1 の因子得点がカネクロール製品に近いもの (因子得点が負の値のもの) では KC-400 の偏回帰係数が非常に大きく排ガスの偏回帰係数は非常に小さい、すなわち KC-400 の寄与が非常に大きいことが読み取れる。また因子 1 の因子得点が大きくなるに従って KC-400 の偏回帰係数が小さく、排ガスの偏回帰係数が大きくなる、すなわち排ガスの寄与が大きくなっている。

図 6-8 には、3 つの試料について重回帰式による予測値と実測値の比較のグラフも示してある。排ガスの寄与が小さい大気試料では #77、#105、

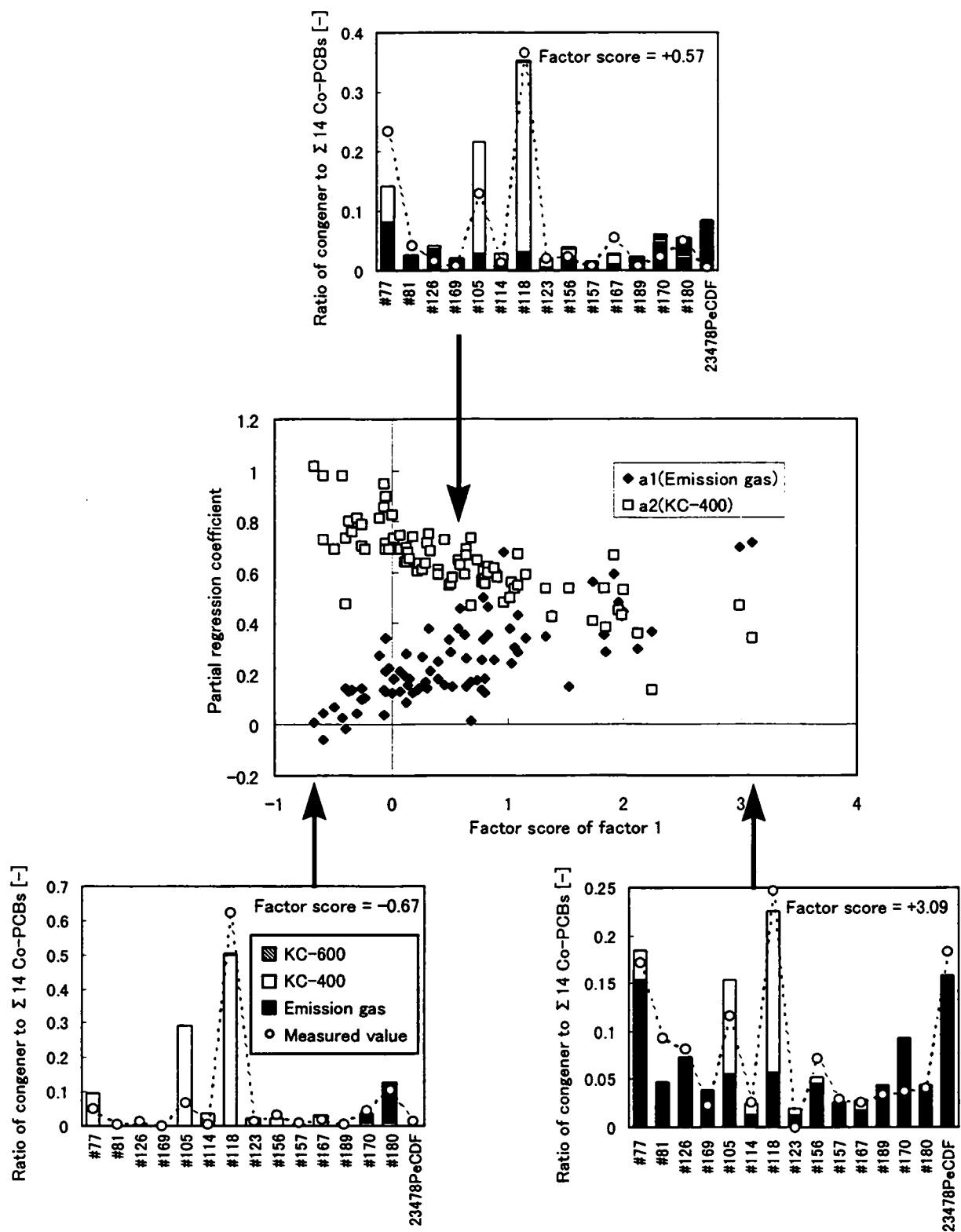


図 6-8 大気における重回帰分析の結果：因子 1 得点と偏回帰係数の関係

#118 の存在比が他の異性体と比べ非常に高く、排ガスの寄与の増加に伴い#77、#105、#118 以外の異性体の存在比が上昇していく傾向が読み取れる。

6-4 まとめ

第 5 章の結果を受けて、検討対象を環境媒体に限定しかつできるだけ多くのデータで検討することを目的とし、大気、沈着、土壌等の環境媒体中の Co-PCBs について環境庁「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」の測定結果に因子分析を適用した。また燃焼発生源について検討するため、その指標として 2,3,4,7,8-PeCDF についても検討対象とした。大気、沈着、土壌、底質、排ガス、灰、カネクロール製の各試料をデータとし、15 種 (Co-PCBs 14 種+PCDF 1 種) の各異性体 (14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和に対する存在比として) を変量とし、因子分析を行った。

回転後に得られた第 1 因子に関して、因子得点のプロットを見ると、第 1 因子は排ガス、灰といった燃焼系試料で大きな正の値を示し、カネクロール製品で負の値あるいは 0 に近い値を示した。また因子負荷量で見ると、2,3,4,7,8-PeCDF が 0.733 と高い正の値を示した。これらから、この因子は燃焼由来の大きさを表わす因子と解釈できた。第 2 因子に関して、因子得点のプロットを見ると、大気より土壌、底質といった吸着性の大きい環境媒体で全体的に因子得点が高い傾向が見られ、また因子負荷量で見ると、#105 および#118 で大きな負の値、#170 および#180 で大きな正の値となっていた。これらから、第 2 因子は置換塩素数の違いを示す因子と解釈できた。

また因子負荷ベクトルのプロットを見ると、#81、#126、#169、#189 異性体が 2,3,4,7,8-PeCDF と非常に近いところにプロットされており、これらの Co-PCBs 異性体は 2,3,4,7,8-PeCDF とよく似た挙動を示すことが読み取れる。ここから、

これらの Co-PCBs 異性体は燃焼由来の寄与が大きいことが示唆された。

因子 1 の因子得点に関して、カネクロール製品と燃焼系試料ではその傾向が大きく異なっており、カネクロール製品では因子得点が -1~0 の範囲に、排ガスおよび灰では +2~+7 の範囲に分布していた。一方大気では、因子得点はちょうど両者の中間を示し、-1~+3 の範囲に広がって分布している。ここから、今回用いた大気の実データに関しては、カネクロール製品に非常に近い分布を示すものから排ガスや灰に近い分布を示すものまで連続的に存在していることが示された。一方、土壌および底質では因子得点が大気と比べカネクロール製品に近いところに分布が偏っている傾向が見られるが、これらについては、土壌、底質といった吸着性のある媒体が「シンク」として過去に放出された製品 PCB を相対的に多く含んでいることにより燃焼の影響が小さく見えることによるものと推定される。

第 6 章の参考文献

- 1) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅, "各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法", 環境化学, 5(3), 647-675 (1995)
- 2) 環境庁, "ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について (平成 10 年度実施)", 1999 年 9 月 24 日 (調査結果一覧の csv ファイルは環境省 Web サイト (<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/result1998/index.html>) からダウンロード)
- 3) Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D.,

- Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., Zacharewski, T., "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife", *Environ. Health Perspect.*, **106**, 775-792 (1998)
- 4) Wakimoto, T., Kannan, N., Ono, M., Tatsukawa, R., Masuda, Y., "Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzofurans in Japanese and American polychlorinated biphenyls", *Chemosphere*, **17**, 743-750 (1988)
- 5) Sakai, S., Ukai, T., Takatsuki, H., Nakamura, K., Kinoshita, S., Takasuga, T., "Substance flow analysis of coplanar PCBs released from waste incineration processes", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **1**, 62-74 (1999)
- 6) Sakai, S., Hayakawa, K., Takatsuki, H., Kawakami, I., "Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3601-3607 (2001)
- 7) 鶴飼隆広, "廃棄物焼却過程で発生する残留性有機汚染物の物質フローに関する研究", 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士論文, 1999年2月10日
- 8) 山根宏, "燃焼過程でのダイオキシン類生成に対する塩素源の影響", 京都大学工学部衛生工学科卒業論文, 2000年2月4日
- 9) 大西康史, "塩素含有廃棄物の燃焼過程におけるダイオキシン類排出", 京都大学工学部地球工学科環境工学コース卒業論文, 2001年2月2日
- 10) 真名子一隆, "薬剤処理木材の循環処理に関する研究", 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士論文, 2000年2月8日
- 11) 柴山基, 安田賀子, 中井勉, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三, "ダイオキシン類分析における指標異性体について(その2)", 第10回環境化学討論会講演要旨集, 104-105, 2001年5月23-25日, 松山
- 12) Shiu, W.Y., Mackay, D., "A critical review of aqueous solubilities, vapor pressure, Henry's Law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 911-929 (1989)
- 13) Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., *Illustrative handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: volume I*, pp.324-668, Lewis publishers, Chelsea (1992)

第 7 章 結論と今後の課題

7-1 結論

本論文では、検討対象として大気に着目し、(1) 大気環境における PCBs の挙動の解明、(2) PCBs の発生源の解明とその寄与の定量、について検討した。

第 2 章では、沈着に着目し、沈着に関する考え方を整理し、PCDD/Fs、PCBs、PAHs の沈着に関する既存研究を紹介した。沈着 (deposition) とは、「ガス状あるいは粒子状の大気汚染物質が地表面に輸送されることにより大気から除去される過程」である。沈着は大気汚染物質の移行形態によって、雨水による湿性沈着と雨水以外による乾性沈着とに、あるいはガス状物質による気相沈着とエアロゾル吸着態による粒子相沈着とに区別され検討される。沈着量の測定法としては、試料採取が簡便である降下ばいじん法がよく用いられる。しかしこの方法で得られる沈着速度についても、採取装置表面（代理表面）と自然表面との違いによる沈着速度の違いや、採取装置の形状の違いによる沈着速度の違いに関する知見が不足している等の問題もある。

第 3 章では、1997 年から 2000 年に京都大学構内において大気、沈着物、雨水を採取し、PCBs、PCDD/Fs、PAHs 濃度を測定し、これらの媒体における挙動と化学物質の物理化学的性質との関係について検討した。大気中濃度の測定値に関して、ハイボリュームエアサンプラー (Hi-Vol) の測定値とローボリュームエアサンプラー (Lo-Vol) の測定値を比較したところ、PCDD/Fs では値は Hi-Vol と Lo-Vol でよく一致し、PCBs では Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向が見られた。PAHs では分子量 200 付近を境に傾向が異なり、分子量 202 未満の物質では Lo-Vol の値が Hi-Vol より高くなる傾向が見られ、分子量 202 以上のものでは Hi-Vol と Lo-Vol でおおむねよく一致していた。大気中および雨水中濃

度から scavenging ratio を算出したところ、particle scavenging ratio については、PCDD/Fs では 14,000~290,000、分子量 202 以上の PAHs では 8,300~240,000 であった。PCBs および分子量 202 未満の PAHs では、大気中濃度が Hi-Vol と Lo-Vol で大きく異なるため大気中濃度として Hi-Vol と Lo-Vol とを使った場合で異なり、2~7 塩素化の PCBs および分子量 202 未満の PAHs では、Lo-Vol の値を用いると PCDD/Fs に近い値となったが、Hi-Vol の値を用いると PCDD/Fs の値より 1 桁高い値となった。雨水中濃度を湿性沈着量 (wet deposition) に換算し、これをダストジャーおよびデポジットゲージによる沈着量 (bulk deposition) と比較したところ、PCDD/Fs および分子量が 202 以上の PAHs では、一部の例外があるがおおむね bulk deposition は wet deposition を上回っていた。PCBs および分子量 202 未満の PAHs では、bulk deposition が wet deposition と同程度あるいはそれ以下となっており、湿性沈着量とエアロゾルの乾性沈着量の和が湿性沈着量を下回るという、一見矛盾した結果が見られた。これらの考察から、PCBs、PCDD/Fs、PAHs は大きく分けて「大気中濃度に関して Hi-Vol と Lo-Vol で測定値に差が見られるもの、および沈着量に関して wet deposition が bulk deposition と同等かそれ以上になるもの」という傾向があるもの（グループ 1）とないもの（グループ 2）の 2 つのグループに大別できた。蒸気圧、ヘンリー定数、オクタノール-水分配係数などの物理化学的パラメータに関して検討したところ、これらの物理化学的パラメータの値の違いによってグループ 1 と 2 に区別できる傾向が見られたことから、グループ 1 と 2 の違いは化学物質の物理化学的性質の違いによるものと推定された。

第 4 章では、都市ごみ焼却過程における Co-

PCBs の副生成/分解の傾向について検討するため、新設炉について、排ガス、灰、都市ごみ中の Co-PCBs 濃度を測定し、都市ごみに含まれ焼却施設へ流入する Co-PCBs 量および焼却施設から排出される Co-PCBs 量を比較検討した。Co-PCBs の排出/流入比（排出量を流入量で割ったもの）について、#126、#169、#189 では値が 1 以上、すなわち都市ごみ焼却施設の物質フローにおいて物質質量が増加していた。その他の異性体については値は 1 以下であり物質フローにおいて物質質量は減少していた。TEQ で見た場合には増加傾向となっていた。大気から地表面に降下・移動する Co-PCBs の由来について検討するため、ごみ焼却排ガスに注目し、京都市を対象地域として、都市ごみ焼却副生成による大気への排出量と沈着量を比較検討した。その結果、PCDD/Fs では、そのほとんどの異性体および同族体で、沈着量の範囲が排出量の範囲と重なっていたが、Co-PCBs では排出量の範囲と沈着量の範囲が重なる異性体（#81、#126、#169、#189）だけでなく沈着量が排出量を大きく上回る異性体（#105、#114、#118）も見られた。Co-PCBs の由来と考えられるものの異性体分布との比較から、排出量と沈着量の関係に関して、

- ・ PCB 製品中で存在比が多い異性体では、沈着量が排出量を大きく上回る
- ・ 排ガス中で存在比が多い異性体では、沈着量と排出量が同じオーダーとなる

という関係が推定された。PCDD/Fs は後者に含まれ、#81、#126、#169、#189 は PCDD/Fs と似た挙動を示すことが読み取れることから、大気環境中における Co-PCBs に関して、#81、#126、#169、#189 といった一部の異性体は燃焼も重要な起源ではないかということが示唆された。

第 5 章では、各種試料中の PCBs の由来について検討するため、環境媒体、都市ごみ、燃焼系試料（排ガス、灰）、カネクロール中の PCBs の異性体分布（コプラナー PCBs および主要異性

体（#28、#52、#101、#118、#138、#153、#180））について主成分分析、重回帰分析を適用した。主成分分析の結果、第 1 主成分は燃焼由来の試料で正、カネクロール製品で負あるいは 0 に近い値となっており、ここから第 1 主成分は燃焼系か製品系かを示す主成分と解釈された。第 2 主成分は高塩素化物が多い同族体分布を示す試料で正の値を示したことから、置換塩素数の違いを示す主成分と解釈された。このようにして得られた主成分に関して、各種試料中の PCBs の各主成分の寄与の大きさについて検討するため、排ガス、KC-400、KC-600 を説明変数として、いくつかの試料について重回帰分析による検討を行った。その結果、燃焼系試料では排ガスの偏回帰係数が大きく KC-400 や KC-600 の偏回帰係数は小さい、高塩素化物の割合が大きい試料では KC-400 の偏回帰係数と KC-600 の偏回帰係数が同程度の大きさであり排ガスの偏回帰係数はそれらより小さい、低塩素化物の割合が大きい試料では KC-400 の偏回帰係数が大きく排ガスおよび KC-600 の偏回帰係数は小さい、など 2 つの主成分得点の大きさの違いによって各試料ごとに重回帰分析の結果が異なる傾向が見られた。また各説明変数の寄与を各異性体ごとに見ると、主要異性体、#105、#170 では製品系の説明変数（KC-400、KC-600）の割合が大きく、ノンオルト Co-PCBs 異性体および#189 では燃焼系の説明変数（排ガス）の割合が大きい、など異性体ごとに各由来の寄与の大きさが異なる結果が得られた。

第 6 章では、第 5 章の結果を受けて、検討対象を環境媒体に限定しかつできるだけ多くのデータで検討することを目的とし、大気、沈着、土壌等の環境媒体中の Co-PCBs について環境庁「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」の測定結果に因子分析を適用した。また燃焼発生源について検討するため、その指標として 2,3,4,7,8-PeCDF についても検討対象とした。大気、沈着、

土壌、底質、排ガス、灰、カネクロールの各試料をデータとし、15 種 (Co-PCBs 14 種 + PCDF 1 種) の各異性体 (14 種の Co-PCBs 異性体濃度の和に対する存在比として) を変量とし、因子分析を行った。回転後に得られた第 1 因子に関して、因子得点のプロットを見ると、第 1 因子は排ガス、灰といった燃焼系試料で大きな正の値を示し、カネクロール製品で負の値あるいは 0 に近い値を示した。また因子負荷量で見ると、2,3,4,7,8-PeCDF が 0.733 と高い正の値を示した。これらから、この因子は燃焼由来の大きさを表わす因子と解釈できた。第 2 因子に関して、因子得点のプロットを見ると、大気より土壌、底質といった吸着性の大きい環境媒体で全体的に因子得点が高い傾向が見られ、また因子負荷量で見ると、#105 および #118 で大きな負の値、#170 および #180 で大きな正の値となっていた。これらから、第 2 因子は置換塩素数の違いを示す因子と解釈できた。また因子負荷ベクトルのプロットを見ると、#81、#126、#169、#189 異性体が 2,3,4,7,8-PeCDF と非常に近いところにプロットされており、これらの Co-PCBs 異性体は 2,3,4,7,8-PeCDF とよく似た挙動を示すことが読み取れる。ここから、これらの Co-PCBs 異性体は燃焼由来の寄与が大きいことが示唆された。因子 1 の因子得点に関して、カネクロール製品と燃焼系試料ではその傾向が大きく異なっており、カネクロール製品では因子得点が -1 ~ 0 の範囲に、排ガスおよび灰では +2 ~ +7 の範囲に分布していた。一方大気では、因子得点はちょうど両者の中間を示し、-1 ~ +3 の範囲に広がって分布している。ここから、今回用いた大気に関するデータに関しては、カネクロール製品に非常に近い分布を示すものから排ガスや灰に近い分布を示すものまで連続的に存在していることが示唆された。一方、土壌および底質では因子得点が大気と比べカネクロール製品に近いところに分布が偏っている傾向が見られるが、これら

については、土壌、底質といった吸着性のある媒体が「シンク」として過去に放出された製品 PCB を相対的に多く含んでいることにより燃焼の影響が小さく見えることによるものと推定される。

PCBs 発生源として、過去に製造された PCBs 製品と都市ごみ焼却による副生成が考えられている。これらの由来の寄与に関しては、大気や土壌の Co-PCBs の異性体分布が PCBs 製品に似たものが多いこと、#126、#169 の割合は PCBs 製品中で少なく排ガス中に多いことは知られていた。本論文ではこのことに関し詳細に検討を加えた結果、Co-PCBs 異性体の中でも #81、#126、#169、#189 は PCDD/Fs と似た挙動を示し都市ごみ焼却による寄与が大きいこと、その他の異性体では PCBs 製品による寄与が大きいことが示された。また大気や土壌の Co-PCBs の異性体分布が PCBs 製品に似ており、総量としては PCBs 製品の寄与が大きい、TEQ として見ると都市ごみ焼却の寄与が大きいことも示された。

また大気中での PCBs の挙動について見ると、PCBs は PCDD/Fs と比べ蒸気圧が高いため、沈着による地表面への移動については PCDD/Fs と異なる挙動を示すことが示された。さらに PCBs は置換塩素数の違いにより物理化学的性質が異なるため大気中での挙動も置換塩素数に影響を受けることが示された。

7-2 今後の課題

・気相 PCBs の挙動の取り扱い

PCBs は大気中ではそのほとんどが気相として存在する。そのため PCDD/Fs で行われているような降下ばいじん法による沈着量 (bulk deposition) の測定値については、実際の大気-土壌間の移動に関する指標としてどれだけの意味があるかについてはさらなる検討が必要であろう。

また大気中 PCBs に関して、過去に放出され

土壤中に蓄積した PCBs が揮発して大気に移動するという「二次的発生源」もある。現在の PCBs 問題として、保管中の PCBs のリスクがある。PCBs 製品由来と言っても、保管中 PCBs からの新規排出なのか、それとも「二次的発生源」からなのかによってその意味は大きく異なる。「二次的発生源」の挙動に関する知見は重要である。

・環境中での PCBs の変化

環境中に放出された PCBs は、時間経過により異性体分布等が変化する可能性がある。本論文では環境媒体中 PCBs について異性体分布を比較検討した。その際発生源としてカネクロールおよび排ガスを考えたが、これらは環境へ放出される前の異性体分布を用いており、これら

の環境中での変化は考慮されていない。発生源と環境媒体との間の関係を考える際には、その中間に「環境中での変化」を考慮する必要があるだろう。

・魚および水系における挙動の研究

人の PCBs 曝露量に関して、我が国では魚の摂取によるものが多くを占める。よって PCBs のリスク削減のためには、魚中の PCBs への対策が最も優先順位が高くなるであろう。よって魚中 PCBs 濃度を決定する要因に関する研究、水系における PCBs の挙動に関する研究が重要となる。土壌から河川への流出、沿岸底質への蓄積と海水との分配、魚への生物濃縮などが研究されるべきである。

謝辞

本稿は、筆者が京都大学大学院工学研究科の修士課程（環境工学専攻）ならびに博士後期課程（環境工学専攻）在学中に行った研究成果をまとめたものです。本研究を遂行するにあたっては、本当に多くの方々のご協力やご指導がありました。ここに記して感謝したいと思います。

高月紘京都大学環境保全センター教授には、筆者の研究テーマである「有害化学物質の環境挙動」ととどまらない、廃棄物削減やライフスタイル等の廃棄物問題・環境問題に対するより広い視点からの考慮の重要性を、在学中を通じて教えて頂きました。

さらに、論文の取りまとめにあたっては、武田信生京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授ならびに内山巖雄京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授から、多くの有益かつ貴重なご教示を頂きました。

酒井伸一国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長には、「PCBs、ダイオキシン類の環境挙動」という研究テーマを与えて頂き、また研究に際しても、研究方針から「研究とはどのように行うのか」といった研究者としての基礎に至るまで非常にきめ細かいご指導を頂きました。

水谷聡京都大学環境保全センター助手には、比較的年齢が近いことから教官というよりむしろ「先輩」として親しく指導して頂きました。第3章、第4章および第5章における各種試料のPCBs、PCDD/Fs分析においては、(株)島津テクノリサーチの方々のご協力を頂きました。また第4章の都市ごみ焼却炉における物質フロー解析においては、住友重機械工業(株)の方々のご協力を頂きました。また第5章におけるPCBs分析においては、(株)カネカテクノリサーチの方々に分析技術のご指導を頂きました。また本田由治京都大学環境保全センター技官には、PCBs分析の際のGC/MSの操作や前処理操作等

の多くのご指導やご協力を頂きました。また第5章は当時4回生であった谷治毅君との共同研究によるものであり、谷君にはお世話になりました。その他研究全体を進めるにあたっては、京都大学環境保全センターの方々から多くのご協力を頂きました。

このように、多くの方々のご協力により本論文を完成させることができました。ご指導、ご協力頂いたみなさまに感謝いたします。

最後に、この論文を、志半ばで逝った友人、赤坂暢彦君にささげたいと思います。彼は修士課程から環境工学専攻に転入した、学部時代は化学専攻であったなど筆者と非常によく似た境遇であり、それゆえ研究室で一番の親友でした。共に修士後の進路で悩み、環境問題にどう関与していくかを語りあったことは忘れません。

付録 本論文で用いた化学物質名の略記一覧

PCBs	polychlorinated biphenyls or polychlorobiphenyls	PCDD/Fs	polychlorinated dibenzo-p-dioxins / polychlorinated dibenzofurans
Co-PCBs	coplanar PCBs	TeCDDs	tetrachlorodibenzo-p-dioxins
M1CBs	monochlorobiphenyls	PeCDDs	pentachlorodibenzo-p-dioxins
D2CBs	dichlorobiphenyls	HxCDDs	hexachlorodibenzo-p-dioxins
T3CBs	trichlorobiphenyls	HpCDDs	heptachlorodibenzo-p-dioxins
T4CBs	tetrachlorobiphenyls	OCDD	octachlorodibenzo-p-dioxin
P5CBs	pentachlorobiphenyls	TeCDFs	tetrachlorodibenzofurans
H6CBs	hexachlorobiphenyls	PeCDFs	pentachlorodibenzofurans
H7CBs	heptachlorobiphenyls	HxCDFs	hexachlorodibenzofurans
O8CBs	octachlorobiphenyls	HpCDFs	heptachlorodibenzofurans
N9CBs	nonachlorobiphenyls	OCDF	octachlorodibenzofuran
D10CB	decachlorobiphenyl		
#77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	PAHs	polycyclic aromatic hydrocarbons
#81	3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl	Nap (128)	Naphthalene
#126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	Acy (152)	Acenaphthylene
#169	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	Ace (154)	Acenaphthene
#105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl	Flr (166)	Fluorene
#114	2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl	Anth (178)	Anthracene
#118	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	Phen (178)	Phenanthrene
#123	2',3,4,4',5-pentachlorobiphenyl	Fln (202)	Fluoranthene
#156	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl	Pyr (202)	Pyrene
#157	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl	BaA (228)	Benz[a]anthracene
#167	2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	Chr (228)	Chrysene
#189	2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	BbF (252)	Benzo[b]fluoranthene
#170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl	BkF (252)	Benzo[k]fluoranthene
#180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	BaP (252)	Benzo[a]pyrene
#28	2,4,4'-trichlorobiphenyl	BghiP (276)	Benzo[g,h,i]perylene
#52	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	IDP (276)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
#101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	DBaA (278)	Dibenz[a,h]anthracene
#138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl		
#153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl		

Value in parentheses is
molecular weight of the chemical.